KAERI/RR-4027/2015

보안과제( ), 일반과제(○)

76771-14

방사선이용 폐목재 및 식물자원 기반 펄프 및 섬유화 기술개발

Technical development of radiation assisted waste wood / plant resource-based pulping and fibrosis

방사선이용 폐목재 및 식물자원 펄프화 기술개발

Technical development of radiation assisted waste wood / plant resource-based pulping

KAERI

한국원자력연구원

국가과학기술연구회

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com


KAERI

제 출 문

국가과학기술연구회 이사장 귀하

이 보고서를 “방사선이용 폐목재 및 식물자원 기반 펄프 및 섬유화 기술개발” 과제 세부과제 “방사선이용 폐목재 및 식물자원 펄프화 기술개발”의 연구보고서로 제출합니다.

2016년 1월 28일

주관연구기관명	한국원자력연구원
주관연구책임자	강 필 현
연 구 원	전 준 표
	김 현 빈
	오 승 환
	구 동 현
	김 두 영
협 동 연 구 기 관	한국과학기술연구원
협동연구책임자	황 준 연
위 탁 기 관 명	전북대학교
위탁기관 책임자	정 용 식
참 여 기 업 명	㈜한솔홈데코
참여기업책임자	김 순 배

KAERI


KAERI

보고서 요약서

<table>
<tr><td>과제고유번호</td><td>융합실용화
-13-21-KAERI</td><td>해당단계
연구기간</td><td>2013. 12. 16
~2015. 12. 15</td><td>단계구분</td><td colspan="3">2/2단계</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연 구 사 업 명</td><td>중 사 업 명</td><td colspan="6">융합실용화 연구사업</td></tr>
<tr><td>세부과제명</td><td colspan="6"></td></tr>
<tr><td rowspan="2">연 구 과 제 명</td><td>대 과 제 명</td><td colspan="6">방사선이용 폐목재 및 식물자원기반 펄프 및 섬유화 기술개발</td></tr>
<tr><td>세부과제명</td><td colspan="6">방사선이용 폐목재 및 식물자원 펄프화 기술개발</td></tr>
<tr><td rowspan="7">연 구 책 임 자</td><td rowspan="7">강 필 현</td><td rowspan="4">해당단계
참 여
연구원수</td><td>총 24명</td><td rowspan="4">해당단계
연 구 비</td><td>정부</td><td colspan="2">950,000 천원</td></tr>
<tr><td rowspan="2">내부 11명</td><td>기관</td><td colspan="2">100,000 천원</td></tr>
<tr><td>기업</td><td colspan="2">100,000 천원</td></tr>
<tr><td>외부 13명</td><td>계</td><td colspan="2">1,150,000천원</td></tr>
<tr><td rowspan="3">총연구기간
참 여
연구원수</td><td>총 24명</td><td rowspan="3">총 연구비</td><td>정부</td><td colspan="2">1,900,000 천원</td></tr>
<tr><td>내부 11명</td><td>기업</td><td colspan="2">200,000 천원</td></tr>
<tr><td>외부 13명</td><td>계</td><td colspan="2">2,300,000천원</td></tr>
<tr><td>연구기관명 및
소 속 부 서 명</td><td colspan="3">한국원자력연구원 공업환경연구부</td><td>참 여 기 업 명</td><td colspan="3">㈜한솔홈데코</td></tr>
<tr><td>국제공동연구</td><td colspan="3">상대국명 :</td><td colspan="4">상대국 연구기관명 :</td></tr>
<tr><td>협 동 연 구</td><td colspan="3">연구기관명 : 한국과학기술연구원</td><td colspan="4">연구책임자 : 황 준 연</td></tr>
<tr><td>위 탁 연 구</td><td colspan="3">연구기관명 : 전북대학교</td><td colspan="4">연구책임자 : 정 용 식</td></tr>
<tr><td colspan="4">요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내로 작성합니다.)</td><td>보 고 서 면 수</td><td colspan="3">p. 271</td></tr>
</table>

본 연구에서는 방사선 기술을 통해 폐목재의 분쇄에너지를 20%이상 절감하였고, 펄프공정시 기존 화학증해 대비 화학물질 사용량을 40% 이상 절감하였음. 폐목재 기반 셀룰로오스 재생률을 50% 이상으로 달성, 다기능성 나노셀룰로오스 제조기술을 확보하였으며, 나노셀룰로오스를 이용한 고강도의 셀룰로오스 섬유 제조기술을 개발함. 본 기술은 셀룰로오스 제조에 요구되는 화학물질 사용량을 대폭 단축함으로써 생산선 향상 및 제조단가 절감을 기대 할 수 있는 핵심기술로 평가되고 있음. 3.5g/d의 우수한 강도를 가진 셀룰로오스 섬유제조 기술을 통한 복합재료로써의 품질 경쟁력을 확보함

본 연구를 통해서 친환경 제조 기술을 통한 실용화 기반을 제공하고 이를 통한 고부가 가치소재의 안정적 확보가 가능할 것으로 판단됨

<table>
<tr><td rowspan="2">색 인 어
(각 5개 이상)</td><td>한글</td><td>전자선, 폐목재, 식물자원, 펄프화, 분쇄, 셀룰로오스, 셀룰로오스 섬유, 나노셀룰로오스</td></tr>
<tr><td>영어</td><td>Electron beam, Waste wood, Natural resources, Pulp, Grinding, Cellulose, Cellulose fiber, Nanocellulose</td></tr>
</table>


KAERI

요 약 문

Ⅰ. 제 목

방사선이용 폐목재 및 식물자원 기반 펄프 및 섬유화 기술개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 방사선(전자선)을 이용하여 폐,,,목재 및 식물자원을 친환경적 방법으로 펄프 및 셀룰로오스 섬유화 제조기술을 개발하여 고부가가치 소재 산업화에 기여함
2. 폐목재 및 식물자원에 대한 에너지 절감효과 검증 및 펄프화/섬유화의 미치는 영향평가를 통하여 산업화 적용에 필요한 핵심기술을 확보함

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1. 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 에너지 절감효과를 평가하고 최적의 조건을 확보함
2. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑공정에 미치는 영향을 평가함
3. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 셀룰로오스 분자량 및 방사용액의 점도 등 섬유화 공정을 연구함
4. 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 pilot scale 실증
5. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정 최적화 및 물성평가
6. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 섬유화 공정 최적화 및 물성평가
7. 전자선 이용 목분 활용연구
8. 나노셀룰로오스 적용 연구
   - 나노셀룰로오스의 흡착 소재 적용 연구
   - 나노셀룰로오스의 유무기 복합체 합성 연구
   - 나노셀룰로오스의 분리막 연구
9. 폐목재 및 식물자원을 이용한 섬유화 연구
   - 셀룰로오스를 이용한 섬유화 연구
   - 플라즈마처리를 통한 기계적 물성 향상 연구
   - 리그닌을 활용한 항균성 나노섬유 및 마이크로 캡슐개발 연구
   - 초극세 섬유 섬유상 고흡성 웹 관한 연구

10. 폐목재 및 식물자원기반 응용 연구
  - 폐목재 분말을 이용한 전도성 복합소재 제조
  - 폐목재를 이용한 탄화규소 분말 제조 연구
  - 친환경 자가 치유 하이드로겔 개발 연구
11. 셀룰로오스 섬유화에 적합한 방사용액 최적화 연구
  - 셀룰로오스 섬유의 수세 및 잔류용매 제거 시스템 개발
  - 셀룰로오스 섬유화 공정변수 확립

Ⅳ. 연구개발결과

1. 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 에너지 절감효과를 평가하고 최적의 조건을 확보함
  - 폐목재 및 식물자원에 대해 다양한 전자선 조사 하에 분쇄공정에 소모되는 전력량을 산출하고, 다양한 분쇄정도를 갖는 원료물질을 공급함
    · 에너지 절감효과 : 20%이상
2. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄프 공정에 미치는 영향을 평가함
  - 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 화학 증해시 셀룰로오스 확보 수율 및 셀룰로오스 특성을 평가함
    · 폐목재 기반 셀룰로오스 재생률 : 53%(α-셀룰로오스 90 % 이상)
3. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 방사용액 특성을 평가하고 섬유화 공정을 연구함
  - 전자선 조사 및 분쇄 공정에 미치는 영향을 평가하고 이를 바탕으로 셀룰로오스 섬유를 제조함
    · 셀룰로오스 섬유 강도 : 3.5 g/d 이상

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

1. 방사선 이용 폐목재로부터 셀룰로오스 및 나노셀룰로오스 제조기술은 현재 전 세계적으로 활발히 연구되고 있는 나노셀룰로오스 제조를 위한 핵심 기술로 활용이 가능함
2. 기술 이전을 통한 셀룰로오스 제조 및 셀룰로오스 섬유 이용 전자재료, SiC 섬유 등 활용분야가 다양하며 새로운 시장 창출이 가능함
3. 수입에 의존하고 있는 나노셀룰로오스 제조기술의 국산화를 통해 수입대체 효과 및 국내 업체의 시장 경쟁력 향상

KAERI

SUMMARY

Ⅰ. Project Title

Development of pulp and fibrillation technology based on waste wood and natural resources by radiation

Ⅱ. Objective and Importance of the Project

1. Using electron beam, industrial waste such as waste wood or natural resources can be transformed to high-value material like pulp or cellulose fibers and reused to create new growth engine industry in which enterprises participated in this project assist to develop eco-friendly and humane industry. In addition, those new industry can be contributed to make the creative economy through the small and middle enterprise's growth or the creation of employment

Ⅲ. Scope and Contents of Project

1. Evaluating the effect of energy saving for grinding wood after electron beam irradiation and establishing the optimum condition
2. Evaluating the effect of pulp process followed by the irradiation of electron beam and the degree of grinding
3. Evaluation of the effect on the fibrillation process such as cellulose molecular weigh and spinning solution viscosity followed by the irradiation of electron beam
4. The examination of pilot scale for the grinding process with wood chip through electron beam irradiation
5. The optimization of fibrillation process after electron beam irradiation and the degree of grinding as well as the evaluation of their physical property
6. The study on the wood application using electron beam
7. The study on nanocellulose application
   - nanocellulose to absorbent material
   - nanocellulose to organic/inorganic composites

- nanocellulose to membrane

8. The technical development of fibrosis using waste wood and natural resources
   - fibrosis study using cellulose
   - study on the mechanic property improvement by the treatment of plasma
   - study on the antibiosis nanofiber and microcapsule development using lignin
   - study on the super fine fiber for highly absorbent web
9. The application study based on the waste wood and natural resources
   - the manufacture of the electric composites using the wood powder
   - the study on the silicon carbide powder using the waste wood
   - the study on the manufacture of hydrogel for the environment friendly self-healing material
10. The optimization study on spinning solution for cellulose fibrosis
   - the system development for cellulose fiber defense and remained solvent removal
   - the establishment of the process variable for cellulose fibrosis

Ⅳ. Result of Project

1. Evaluating the effect of energy saving for grinding wood after electron beam irradiation and establishing the optimum condition
   - calculation of energy required for grinding process under various electron beam irradiation to waste wood of plant resources, supply of source material including the several degree of grinding
     - ・ energy reducing effect : over 20 %
2. Evaluating the effect of pulp process followed by the irradiation of electron beam and the degree of grinding
   - evaluating the yield of cellulose by cemical cooking followed by the irradiation of electron beam and the degree of grinding as well as the a nalysis of nature of cellulose
     - ・ cellulose regeneration rate of cellulose based on waste wood : 53 % (α-cellulose more than 90 %)

Ⅴ. Proposal for Applications

1. The technology of cellulose and nanocellulose manufacture from waste wood using radiation could be applied to make nanocellulose that is extremely studied in the world
2. The field of application could be verified in the area such as cellulose manufacture and electric devices using cellulose fiber through technical transfer and enable to expand new market
3. The manufacture of nanocellulose depending on import can be domesically produced resulting in the import alternative effect and the improvement of domestic company competitiveness



CONTENTS

SUMMARY ········ 5

Chapter 1. Introduction ········ 25
Section 1. Radiation energy ········ 27
Section 2. The necessity of the R&D project ········ 28
Section 3. The purpose and scope of the R&D project ········ 37

Chapter 2. The internal and external status of the R&D ········ 39
Section 1. Domestic circumstance of cellulose ········ 41
1. The current research on cellulose ········ 41
2. The current patent trend in the domestic and foreign country ········ 45
3. The domestic and foreign country market analysis and industry trend ········ 50
Section 2. The current state of cellulose in the foreign country ········ 52
1. The worldwide production state ········ 52
2. The future prospect of demand ········ 53
3. The production prospect ········ 56
Section 3. The market trend for cellulose fiber ········ 57
1. The domestic tendency of supply and demand ········ 57
2. The trend of supply and demand for the domestic Lyocell rayon filament textiles ········ 57

Chapter 3. The achievement of research goals ········ 61
1. The final goals for the research development ········ 63
2. The goal by year's research goals and the content study ········ 63
3. The achievement toward plan ········ 65

Chapter 4. The contents of the project and results ········ 67
Section 1. The study on the energy saving of grinding process by radiation

KAERI

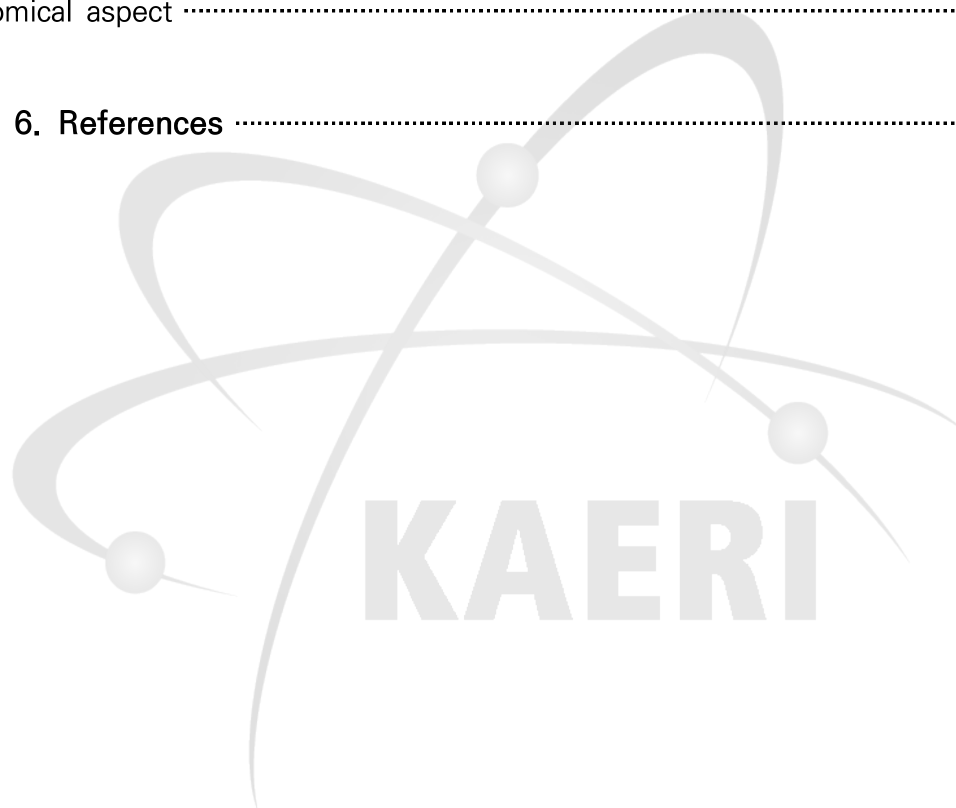
······ 69
1. The grinding energy saving using the e-beam radiation ······ 69
Section 2. The study on the pulping process by e-beam radiation and the degree of grinding ······ 72
1. The development of the pre-treatment process by the base solution and e-beam radiation ······ 72
2. The study on the radiation effect by alkali and bleaching process using waste wood ······ 78
3. The study on the manufacture technnique for the highly pure cellulose through the bleaching condition progress using metal salts ······ 81
4. The study in the effect for the degree of polymerization by various metal salts ······ 83
Section 3. The proof study on the pilot scale for the grinding process by e-beam ······ 89
1. The scale up of the wood grinding ······ 89
2. The scale up of the cellulose pulp grinding for nanocellulose ······ 93
Section 4. The research of practical use using e-beam ······ 95
1. The application study on the panel coating using wood flour ······ 95
Section 5. The application study on nanocellulose ······ 100
1. The application study on the nanocellulose to absorbent material ······ 100
2. The application study on the nanocellulose to organic/inorganic composites ······ 106
3. The application study on the nanocellulose to membrane ······ 112
Section 6. The technical development of fiber using waste wood and natural resources ······ 121
1. The fiberization study using cellulose ······ 122
2. The study on the mechanic property improvement by the treatment of plasma ······ 177
3. The study on the antibiosis nanofiber and microcapsule development using lignin ······ 180
4. The study on the super fine fiber for highly absorbent web ······ 201
Section 7. The application study based on the waste wood and natural resources ······ 211
1. The manufacture of the electric composites using the wood powder ······ 211

KAERI

2. The study on the silicon carbide powder using the waste wood ············ 224
3. The study on the manufacture of hydrogel for the environment friendly self-healing material ············ 229
Section 8. The optimization study on spinning solution for cellulose fibrosis ············ 231

Chapter 5. The application of the research development results ············ 248
Section 1. The expecting effect ············ 250
1. Technological aspect ············ 250
2. Economical aspect ············ 250

Chapter 6. References ············ 252



목 차

요약문 ··· 5

제1장 연구개발과제의 개요 ··· 25
제1절 방사선 에너지 ··· 27
제2절 연구개발 필요성 ··· 28
제3절 연구의 목적 및 범위 ··· 37

제2장 국내외 기술 개발 현황 ··· 39
제 1절. 셀룰로오스 관련 국내 현황 ··· 41
1. 셀룰로오스 연구현황 ··· 41
2. 국내외 관련 기술 특허동향 ··· 45
3. 국내외 시장분석 및 산업동향 ··· 50
제 2절. 셀룰로오스 관련 국외 현황 ··· 52
1. 세계생산 현황 ··· 52
2. 수요전망 ··· 53
3. 생산전망 ··· 56
제 3절. 셀룰로오스 섬유 시장 동향 ··· 57
1. 국내 수급동향 분석 ··· 57
2. 국내 Lyocell 인견섬유산업 수급현황 ··· 57

제 3장 연구목표 달성도 ··· 61
제 1절. 연구개발의 최종 목표 ··· 63
제 2절. 연차별 연구개발 목표 및 내용연구 ··· 63
제 3절. 계획 대비 달성도 ··· 65

제4장 연구 수행 내용 및 결과 ··· 67
제 1절. 방사선 이용 분쇄 공정 에너지 절감연구 ··· 69
1. 전자선 조사를 통한 분쇄 절감 ··· 69
제 2절. 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정 연구 ··· 72

KAERI

1. 염기성 수용액과 전자선을 통한 전처리 공정 개발 ········· 72
2. 폐목재 이용 알칼리 및 표백공정을 통한 전자선 조사영향 연구 ········· 78
3. 금속염 이용 표백공정 조건 완화를 통한 고 순도 셀룰로오스 제조기술 연구81
········· 81
4. 다양한 금속염에 따른 셀룰로오스의 중합도에 미치는 영향 연구 ········· 83
제 3절. 전자선 조사에 따른 분쇄공정의 pilot scale 실증연구 ········· 89
1. 목재 분쇄 scale-up ········· 89
2. 셀룰로오스 펄프 분쇄 scale-up을 통한 나노셀룰로오스 제조 ········· 93
제 4절. 전자선이용 목분 활용 연구 ········· 95
1. 목분 활용 판넬 코팅 적용 연구 ········· 95
제 5절. 나노셀룰로오스 적용 연구 ········· 100
1. 나노셀룰로오스의 흡착 소재 적용 연구 ········· 100
2. 나노셀룰로오스의 유무기 복합체 제조 연구 ········· 106
3. 나노셀룰로오스 표면개질을 통한 분리막 적용 연구 ········· 112
제 6절. 폐목재 및 식물자원을 이용한 섬유화 기술개발 ········· 121
1. 셀룰로오스를 이용한 섬유화 연구 ········· 122
2. 플라즈마처리를 통한 기계적 물성 향상 연구 ········· 177
3. 리그닌을 활용한 항균성 나노섬유 및 마이크로 캡슐개발에 관한 연구 ········· 180
4. 초극세 섬유상 고흡성 웹 관한 연구 ········· 201
제 7절. 폐목재 및 식물자원기반 응용 연구 ········· 211
1. 폐목재 분말을 이용한 전도성 복합소재 제조 ········· 211
2. 폐목재를 이용한 탄화규소 분말 제조 연구 ········· 224
3. 친환경 자가 치유 하이드로겔 개발 연구 ········· 229
제 8절. 셀룰로오스 섬유화에 적합한 방사용액 최적화 연구 ········· 231

제5장 연구개발결과의 활용 ········· 248
제 1절. 기대효과 ········· 250
1. 기술적 측면 ········· 250
2. 경제적 측면 ········· 250

제6장 참고문헌 ········· 252

KAERI

서지정보양식 257



표 목차

표 1. 목재의 분류별 조성 ………… 32
표 2. 셀룰로오스 인견섬유를 제조하기 위한 용매계 ………… 34
표 3. 국내의 신인견면 개발 역사 ………… 42
표 4. 신인견면의 각 업체별 생산능력 및 증설계획 ………… 48
표 5. 전체 레이온 S.F. 시장 : 세계 생산량(1990~1997) ………… 51
표 6. Lyocell 단섬유 세계 생산현황 ………… 52
표 7. 산업용 레이온 필라멘트의 연도별 세계 수요전망 ………… 52
표 8. Lyocell의 전체 시장 : 지역별 제조업체의 Lyocell 판매 비율 ………… 55
표 9. Lyocell 전체 시장 : 지역별 Lyocell 의류판매의 비율(1998) ………… 55
표 10. 연도별 Lyocell 장섬유 세계 생산전망 ………… 56
표 11. 연도별 국내 생산실적 ………… 56
표 12. 최근 국내 면방업체별 Lyocell 사용 및 제품생산 현황 ………… 58
표 13. 국내 Lyocell 직물 및 편물 생산비중 ………… 58
표 14. 연도별 Lyocell 제품 및 재생 셀룰로오스 섬유 제품 수출현황 ………… 59
표 15. 전자선 조사 조건 ………… 69
표 16. 셀룰로오스 성분 분석을 위한 화학물질 ………… 74
표 17. 표백공정을 실시하기 위한 물질 ………… 78
표 18. 전처리 및 표백공정을 통한 셀룰로오스 함량 및 최종 셀룰로오스 수율 ………… 79
표 19. 금속염이 첨가된 표백공정 ………… 80
표 20. 전자선 조사와 금속염 첨가에 따른 셀룰로오스 수율 분석 ………… 81
표 21. 전자선 조사와 금속염 첨가에 따른 셀룰로오스 성분분석 ………… 82
표 22. 전자선과 다양한 금속염 첨가에 따른 분자량 및 polydispersity와 DP data ………… 87
표 23. 전자선 가속기 사진 및 조사 조건 ………… 96
표 24. 전사선 조사량에 따른 그래프팅률 ………… 100
표 25. 나노셀룰로오스 및 유도체를 통한 중금속 흡착 ………… 102
표 26. 전자선 조사량에 따른 binding energy ………… 103
표 27. 아민기로 치환된 나노셀룰로오스의 이산화탄소 흡착량 ………… 105
표 28. 유무기 복합체의 비저항 및 전기전도도 값 ………… 111
표 29. Comparative fiber properties ………… 124

KAERI

표 30. Properties of Rayon and Lyocell ………… 127
표 31. The effect of spinning temperature and spin-draw ratio on the Mechanical properties of cellulose fibers(Nozzle: Φ0.2mm) ………… 162
표 32. FWHM and orientation degree of lyocell fibers at several spin-draw ratio and spinning temperature((Nozzle : Φ0.2mm) ………… 164
표 33. The effect of spinning temperature and spin-draw ration on the Mechanical properties of cellulose fibers(Nozzle : Φ0.3mm) ………… 168
표 34. FWHM and orientation degree of lyocell fibers at several spin-draw ratio and spinning temperature((Nozzle : Φ0.3mm) ………… 168
표 35. The effect of GO on the Mechanical properties of cellulose fibers(Nozzle : Φ0.3mm) ………… 168
표 36. The Mechanical properties of waisted wood based cellulose fibers(Nozzle : Φ0.3mm) ………… 174
표 37. 조건별 가스 분위기 따른 물성 ………… 177
표 38. 파워 따른 물성 변화 ………… 177
표 39. MBCs of LNF, LCNF1, and LCNF3 against S. aureus ………… 190
표 40. 리그닌 농도에 따른 마이크로캡슐의 물성변화 ………… 197
표 41. 리그닌/오일 함량에 따른 마이크로캡슐의 물성변화 ………… 198
표 42. 초음파 중합 에너지에 따른 마이크로캡슐의 크기 변화 및 코어재 방출량 ………… 194
표 43. CMC 복합 초극세 섬유의 열처리에 의한 가교 후 물에 대한 용해성 평가 ………… 207
표 44. 가교화 CMC 복합 초극세 섬유 팽윤비 ………… 207
표 45. Cellulose pulp를 이용한 최적 방사원액 조건 확립 ………… 230
표 46. Cellulose pulp/MWCNT를 이용한 최적 방사원액 조건 확립 ………… 230
표 47. Average specific resistance and electrical conductivity of cellulose based carbon fiber ………… 237
표 48. Si deposition condition of cellulose based carbon fiber (a) cellulose, (b) cellulose with 2.5wt% MWCNT, (c) cellulose with 8.3wt% MWCNT, (d) cellulose with 17wt% MWCNT ………… 239

그림 목차

그림 1. 각각의 ionizing radiation의 투과능력 ···· 27
그림 2. 방사선 조사에 따른 고분자의 반응성 ···· 28
그림 3. 목재의 구성 요소 ···· 29
그림 4. 국내 펄프제조업 시장점유율 현황(좌) 및 국내 펄프시장 수급현황(우) ···· 33
그림 5. 국내 제지시장 지종별 생산량 비중(좌) 및 국내 주요 제지제품 수출비중 현황(우) ···· 33
그림 6. 탄소섬유 응용산업 분야의 시장전개 추세 ···· 36
그림 7. 방사선 조사를 통한 펄핑 및 셀룰로오스 섬유제조 기술 향상 ···· 38
그림 8. 국내 Lyocell 단섬유 제조기술 ···· 41
그림 9. 국내 연도별 특허출원 건수 ···· 45
그림 10. 고감성 셀룰로오스 섬유분야의 전 세계 출원(등록) 건수 추이 ···· 46
그림 11. 국가별 셀룰로오스 섬유분야의 출원(등록) 건수 ···· 47
그림 12. 국외 Lyocell 섬유 제조기술 ···· 48
그림 13. 펄프 및 고지 수입가격 추이(좌) 및 펄프가격과 고지가격 관련성(우) ···· 51
그림 14. 국제 펄프가격 추이 ···· 51
그림 15. 전자선 조사 설비 ···· 69
그림 16. 조분쇄 및 미분쇄 실험장치 ···· 70
그림 17. 조분쇄를 통한 전자선 조사량에 따른 총 소요 전력량 ···· 71
그림 18. 미분쇄를 통한 전자선 조사량에 따른 총 소요전력량 ···· 72
그림 19. 분쇄기, 입자 분리기, 염색기(반응기)를 통한 알칼리 처리 ···· 73
그림 20. 알칼리 수용액 농도에 따른 케냐프 무게 변화 ···· 74
그림 21. 전자선 조사량에 따른 케냐프 무게 변화 ···· 74
그림 22. 전자선 조사량에 따른 셀룰로오스 함량 ···· 76
그림 23. 전자선 조사량에 따른 셀룰로오스 순도 측정 ···· 77
그림 24. FT-IR 분석 데이타 ···· 78
그림 25. 전자선 조사에 따른 셀룰로오스의 순도 측정 ···· 81
그림 26. 금속염 첨가할 경우 표백공정에서 하는 역할을 보여주는 메카니즘 ···· 83
그림 27. Phenylisocyanate를 이용한 셀룰로오스의 관능기 변형 ···· 84
그림 28. 표면 계질한 셀룰로오스의 IR spectrum ···· 85
그림 29. GPC에서 시간에 따른 differential distribution 분포(금속염 미첨가) ···· 86
그림 30. GPC에서 시간에 따른 differential distribution 분포(금속염 첨가) ···· 87

그림 31. 목분 제조 공정도 ·· 89
그림 32. 목분 분쇄 설비 ··· 90
그림 33. 목분 제조 공정도에 따른 시설 설비 ··· 90
그림 34. pilot scale 전자선 처리 공정 ·· 92
그림 35. 전자선 조사에 따른 소비전력 비용 ·· 93
그림 36. 전자선 조사에 따른 소비전력량 ·· 94
그림 37. 전자선 조사에 따른 전력비용 ·· 94
그림 38. 실험에 사용된 목분 ·· 95
그림 39. Rheometer(ARES) 점도 측정 장비 ·· 96
그림 40. 필름을 부착하지 않고 경화된 목분 코팅된 판넬의 표면 ································ 97
그림 41. 목분/에폭시 코팅의 전자선 조사 경화 과정 ·· 98
그림 42. 조사되기 전 필름이 부착된 목재 판넬(위)와 조사완료 후 목재코팅이 완료된 목재 판넬(아래) ······· 98
그림 43. 에폭시 함량에 따른 점도 변화 (에폭시/스타이렌 비율) ······························· 99
그림 44. 에폭시/스타이렌 비에 따른 목분/에폭시 코팅 결과. ····································· 100
그림 45. 아민기를 이용한 나노셀룰로오스의 표면계질 ··· 102
그림 46. XPS 데이타(0 and 200kGy) ··· 104
그림 47. 이산화탄소 흡착 모식도 ·· 105
그림 48. graphene oxide와 reduced graphene oxide의 IR spectrum ·························· 107
그림 49. phenylisocyanate를 이용한 나노셀룰로오스 표면계질 ··································· 108
그림 50. 나노셀룰로오스 및 나노세루로오스 유도체의 IR spectrum ··························· 109
그림 51. 나노셀룰로오스와 그래핀과의 상호결합 ·· 109
그림 52. 유무기복합소재의 SEM 이미지 ·· 110
그림 53. Glass film에 흡착된 나노셀룰로오스 유무기 복합체 ···································· 111
그림 54. glass film에 코팅된 유무기 복합소재의 UV data ·· 111
그림 55. 셀룰로오스와 나노셀룰로오스의 적용 사례 ·· 113
그림 56. 표면 개질된 나노셀룰로오스의 실험 방법 ·· 114
그림 57. 전자선을 이용한 개질된 나노셀룰로오스와 PVDF의 화학적 결합 ················ 114
그림 58. 나노셀룰로오스와 개질된 나노셀룰로오스의 FT-IR 데이터 ··························· 115
그림 59. 개질된 나노셀룰로오스의 EDX 분석 결과 ·· 116
그림 60. 나노셀룰로오스 함량에 따른 나노셀룰로오스/ PVDF 멤브레인의 FT-IR 결과. ··············· 117
그림 61. 나노셀룰로오스 함량에 따른 나노셀룰로오스/PVDF 멤브레인의 단면 ··········· 118
그림 62. 나노셀룰로오스의 함량에 따른 나노셀룰로오스/PVDF 분리막의 접촉각 ······· 119
그림 63. 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 접촉각 변화 ······································ 120
그림 64. 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 인장강도 변화 ··································· 120

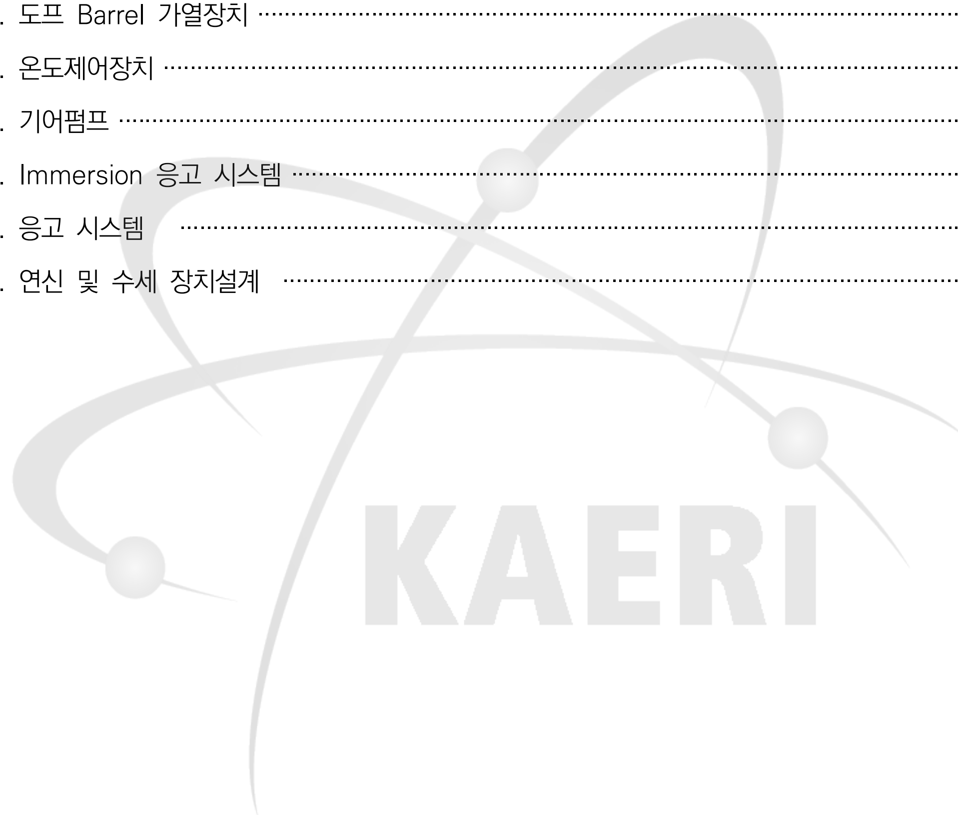
그림 65. 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 수투과도 ········ 121
그림 66. Chemical structure of anhydrous NMMO and its hydrates ········ 126
그림 67. Process of Rayon and Lyocell ········ 128
그림 68. Schematic illustrating the chemical structure of graphite oxide (GO) and the structural difference between layered GO and exfoliated graphene oxide (G-O) platelets ········ 129
그림 69. Relationship between melting temperature and water content in NMMO hydrates system at scan rate of 10 ℃/min. ········ 131
그림 70. Isothermal crystallization behavior of NMMO hydrates after cooling scan rate 200 ℃/min ········ 133
그림 71. Isothermal crystallization peak time versus isothermal temperature of NMMO hydrate with n=1.0 ········ 134
그림 72. Partial phase diagram of cellulose dissolution in the NMMO hydrate system ········ 135
그림 73. preparation process for solid dope from the pelletized granules composed of pulf and NMMO·H2O ········ 138
그림 74. Rotating Rheomete ········ 139
그림 75. Scheme of precess for Lyocel fiber ········ 140
그림 76. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 4wt% with rainbow coloured texture ········ 150
그림 77. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 8wt% with rainbow coloured texture. ········ 151
그림 78. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 12wt% with rainbow coloured texture ········ 152
그림 79. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 20wt% with rainbow coloured texture ········ 153
그림 80. 셀룰로오스 농도에 따른 동적점도 측정 결과 ········ 157
그림 81. 진동수에 따른 동적점도 측정 결과 ········ 159
그림 82. 농도에 따른 Col-Col plot ········ 160
그림 83. 온도에 따른 섬유의 직경크기 변화 ········ 163
그림 84. X-ray diffraction patterns of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio.(Nozzle : Φ0.2mm) ········ 164
그림 85. 2D-XRD of lyocel fibers prepared at 120 ℃ and spin-draw ratio.(Nozzle : Φ0.2mm) ········ 166
그림 86. 2D-XRD of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio of 44.(Nozzle : Φ0.2mm) ········ 167
그림 87. X-ray diffraction patterns of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio.(Nozzle : Φ0.3mm) ········ 170

그림 88. 2D-XRD of lyocell fibers prepared at 120 ℃ and spin-draw ratio.(Nozzle : Φ0.3mm) ······ 171
그림 89. 2D-XRD of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio of 44.(Nozzle : Φ0.3mm) ······ 172
그림 90. Polarized photo images of aq. GO(1 wt%) and NMMO.H_2O/GO mixture solution (1 wt%) ······ 173
그림 91. 플라즈마처리 장치 ······ 179
그림 92. 플라즈마 처리 공정 ······ 179
그림 93. Precursors of lignin ······ 180
그림 94. a) SEM images of CNT dispersion in lignin aqueous solution with different lignin:CNT ratio (×30,000). (b) UV-vis spectrum of lignin/CNT dispersion with lignin:CNT ratio 3:2(c) ······ 186
그림 95. (a-b) SEM images of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs(×30,000). (c) TEM images and FFT images of electrospun lignin/CNT composite nanofiber web and MWNT(×30,000) ······ 187
그림 96. (a) Tensile strength of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs before and after insolubilization. (b) Thermal degradation ······ 188
그림 97. Water uptake and retention properties of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs ······ 189
그림 98. Growth inhibition of S. aureus against LNF, LCNF1, and LCNF3 ······ 190
그림 99. 리그닌 마이크로캡슐의 제조방법 ······ 193
그림 100. 초음파 중합방법을 이용하여 제조된 리그닌 마이크로캡슐사진 ······ 196
그림 101. 리그닌 마이크로캡슐의 공초점현미경을 이용한 방출거동 ······ 197
그림 102. 건조한 PEO/CMC/CA 초극세 섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진 ······ 206
그림 103. PEO/CMC/CA 혼합용액에 전자선 조사 전.후의 점도곡선 ······ 206
그림 104. PEO/CMC 복합 초극세 섬유에 전자선 조사 전.후의 FT-IR 스펙트라 ······ 206
그림 105. PEO/CMC/CA (=0.7/4/CA 중량비) 초극세 섬유의 전자선 조사 전후 FT-IR 스펙트라 ······ 207
그림 106. PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비) 초극세 섬유의 열처리 후의 FT-IR 스펙트라 ······ 207
그림 107. 전자선 조사된 PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비) 초극세 섬유의 열처리 후의 ESR 스펙트라 ······ 208
그림 108. PAA 및 CMC/PAA 복합 초극세 섬유의 주사전자현미경 사진 ······ 210
그림 109. 뉴질랜드산 소나무 분말 ······ 212
그림 110. 폐목재 분말 건조 오븐 ······ 212
그림 111. 폐목재 분말 탄화에 사용된 열 탄화로 ······ 212

그림 112. 연 탄화된 폐목재 분말 ········ 212
그림 113. 탄화 폐목재 분말 플라즈마 처리에 사용된 5-turn ICP ········ 213
그림 114. 탄화 폐목재 분말 CBT 복합소재 공정 개념도 ········ 214
그림 115. 탄화 폐목재 분말 CBT 복합소재 시편 ········ 214
그림 116. 폐목재 분말 온도별 SEM 사진 (a) Raw materia ········ 215
그림 117. 탄화 폐목재 분말 FT-IR 스펙트럼 ········ 216
그림 118. 탄화 폐목재 분말의 Raman 스펙트럼 ········ 217
그림 119. 탄화 폐목재 분말과 플라즈마 처리된 탄화 폐목재 분말, 카본 블랙 필러의 복합소재 제조 후 전기전도도 비교 ········ 218
그림 120. 탄화 폐목재 분말, 플라즈마 처리된 탄화 폐목재 분말, 카본 블랙 필러의 함량이 20 wt% 에서 복합소재 전기전도도 비교 ········ 219
그림 121. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 TGA 스펙트럼 ········ 220
그림 122. 플라즈마 처리 전(왼쪽), 후(오른쪽)의 탄화 폐목재 분말의 Micro-CT 3D 사진 ········ 221
그림 123. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 복합소재의 입자 크기 비교 ········ 222
그림 124. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 복합소재의 부피 비교 ········ 222
그림 125. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 복합소재의 부피 대역 별 입자의 총 부피 비교 ········ 223
그림 126. 입자크기 별 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 전기전도도 ········ 223
그림 127. 폐목재 분말의 TGA 스펙트럼 ········ 225
그림 128. 열탄소환원반응식 ········ 225
그림 129. 폐목재/실리카 분말 ········ 226
그림 130. 열탄화공정에 사용된 흑연화전기로 ········ 226
그림 131. 탄화규소 분말 주사전자현미경 사진 ········ 226
그림 132. 탄화규소 분말 투과전자현미경 사진 ········ 227
그림 133. 탄화규소의 X-ray 회절스펙트럼 ········ 228
그림 134. 배율 투과현미경 이미지 및 FFT ········ 228
그림 135. 투과현미경 이미지 및 SAD ········ 229
그림 136. 폴리비닐알코올 고분자와 셀룰로오스 하이드로겔의 자가치유 능력 ········ 230
그림 137. a) 하이드로겔에서 셀룰로오스 함량에 따른 하이드로겔의 응력과 변형률 변화 b) 셀룰로오스 함량에 따른 하이드로겔의 자가 치유력 ········ 230
그림 138. Operation principle of Thinky Mixer(ARE-310) ········ 232
그림 139. Scheme of air-gap spinning instruments ········ 233
그림 140. TGA analysis of cellulose precursor with different MWCNT contents ········ 234
그림 141. FT-IR of Cellulose/MWCNT fiber ········ 235
그림 142. X-ray diffraction patten of Celluolse/MWCNT fiber ········ 237

KAERI

그림 143. Distance between copper foil =1cm ········· 238
그림 144. Average specific resistance and electrical conductivity of cellulose based carbon fiber ········· 239
그림 145. Direct heating test graph of cellulose based carbon hollow fiber according to voltage ········· 240
그림 146. SEM and EDS images of Si deposited cellulose/MWCNT carbon fiber] ········· 241
그림 147. SEM images of cellulose/MWCNT precursor ········· 242
그림 148. SEM images of cellulose/MWCNT carbon fiber ········· 243
그림 149. 도프 Barrel 설계 및 제작 ········· 244
그림 150. 도프 Barrel 가열장치 ········· 245
그림 151. 온도제어장치 ········· 245
그림 152. 기어펌프 ········· 246
그림 153. Immersion 응고 시스템 ········· 246
그림 154. 응고 시스템 ········· 247
그림 155. 연신 및 수세 장치설계 ········· 247




KAERI

제1장

연구개발과제의 개요

제1절. 방사선 에너지
제2절. 연구개발의 필요성
제3절. 연구의 목적 및 범위

KAERI


KAERI

1

연구개발과제의 개요

제1절. 방사선 에너지

1.방사선 개요

○ 방사선은 입자들의 파동형태의 에너지로써 다양한 종류의 방사선이 존재한다.

○ 방사선의 두 종류의 형태로 존재하는데, 하나는 non-ionizing radiation, 다른 하나는 ionizing radiation이다 전자는 ionizing radiation에 비하여 작은 에너지를 가지고 있고, 이온을 생성하기에는 충분한 에너지를 소유하고 있지 않다. 그러한 방사선으로는 가시광선, 자외선, 라디오 파동, 적외선 및 태양광이 포함 된다.

○ 특히 ionizing radiation이 다양한 분야에서 적용이 가능한데, 이는 원자의 오비탈로부터 전자가 튕겨나갈 수 있도록 하여 이온을 형성할 수 있기 때문이다. 그러한 방사선으로는 알파 방사선, 베타 방사선, 광자 방사선(감마, 엑스레이), 중성자 방사선이 있다.

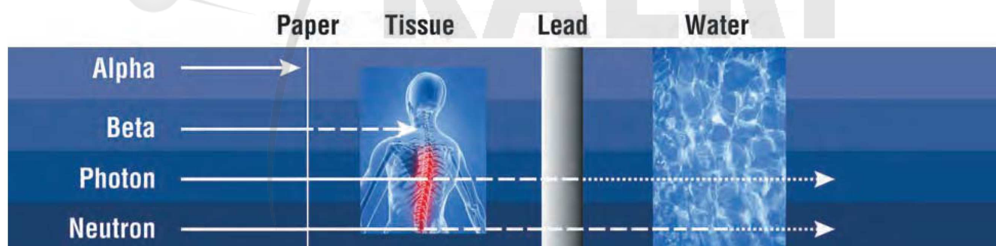


그림 1. 각각의 ionizing radiation의 투과능력

2. 방사선 기술의 장점

○ 방사선을 이용한 고분자 재료의 상업적 응용에서 가장 큰 부분을 차지하고 있다.

○ 방사선 이용하는 방법은 다른 일반적인 화학 첨가제에 의한 반응과 비교하여

유해한 촉매 등이 필요 없어 깨끗한 수단임과 동시에, 고체 상태나 저온에서도 화학 반응을 일으킬 수 있다. 또한 단시간에 처리가 가능하기 때문에 에너지 소비도 적다.

○ 방사선을 이용하여 다양한 분야에서 상업화되어 활용가치가 크다. 현재 내열전선, 열수축 튜브, 자동차용 래디얼 타이어, 플라스틱 단열재, 고분자 휴즈, 유해가스 흡착제, 상처 및 화상치료용 하이드로겔, 코팅 경화 등은 이미 상업화되어 활용되고 있으며, 이외에도 생체재료, 분리막, 복합재료 경화, 폐플라스틱 및 폐고무 재활용 등에도 방사선 이용한 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

○ 방사선을 이용한 가공은 고분자 재료의 물리적, 화학적, 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 경제적이고, 친환경적인 방법이다.

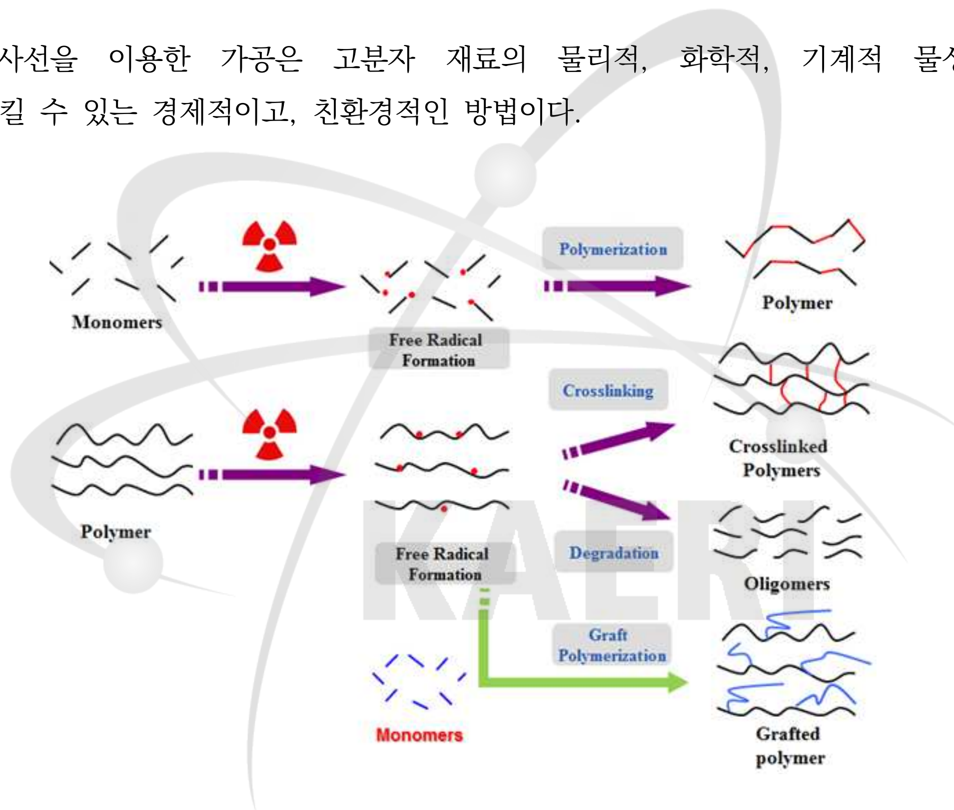


그림 2. 방사선 조사에 따른 고분자의 반응성

제2절. 연구개발의 필요성

1. 목질 셀룰로오스의 전처리 기술

□ 셀룰로오스는 자연에서 얻을 수 있는 가장 풍부한 고분자 물질로 우수한 기계적 강

도와 생분해성 등의 많은 장점을 가지고 있고, 세계적으로 고기능성 신소재로서의 응용기술 및 실용화 연구가 진행되고 있는 나노셀룰로오스의 원료이다.

□ 목질셀룰로오스의 물질의 발효성을 촉진에 대한 연구가 오랫동안 수행되어 왔는데 이는 주로 해미 셀룰로오스의 에탄올, 메탄 및 수소로의 효율적인 전환에 대 한 것이다. 그러나 전처리 기술을 위한 목질셀룰로오스의 특성에 관한 연구가 부족하며, 목질셀룰로오스 전처리시 저항성 또는 반항성 물질이 생산되는 것에 대한 부가적인 문제점을 풀어야 한다.

□ 기계적인 전처리의 목적은 입자크기와 결정화를 감소시키는 것이다. 입자 크기의 감소는 비표면적의 증가를 가져오지만, 셀룰로오스의 중합도가 줄어들어 고분자로서의 응용가치 또한 줄어든다.

□ 산화 전처리는 산화 물질의 첨가로 해미 셀룰로오스와 리그닌을 제거하여 셀룰로오스의 접근을 증진하는 것인데, 동시에 전처리 과정동안 셀룰로오스의 분해등 손실이 커 수율이 떨어지는 현상이 있다.

□ 알칼리 전처리는 목질셀룰로오스의 용매화와 비누화를 통해서 바이오매스를 팽창시켜 해미셀룰로오스 및 리그닌이 쉽게 제거될 수 있도록 도와준다. 그러나 과량의 화학물질의 사용으로 상용화에 있어 경제적 단점이 있다.

□ 셀룰로오스 기반 재료는 석유계 플라스틱의 대체제로 각광을 받고 있고 여러 분야에 폭넓게 쓰이고 있으나 현재 생산이 적어 광범위하게 응용되지 못하고 있다.

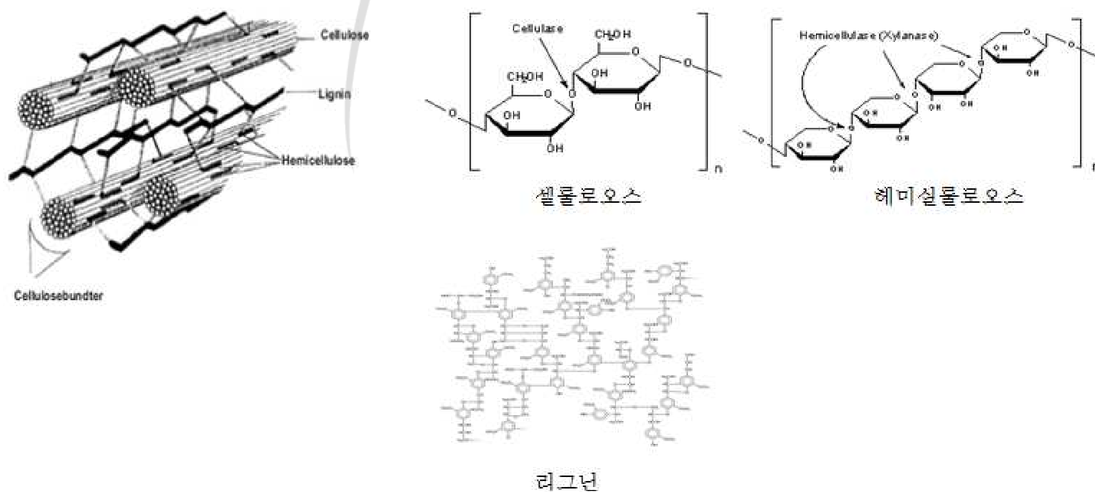


그림 3. 목재의 구성 요소

2. 폐목재 재활용 기술

□ 자원 및 화석에너지의 소비증가에 의하여 자원의 결핍, 주요 에너지원인 석유가 고갈되어감에 따라 원유가가 폭등, 선진국을 중심으로 각 나라들은 희귀자원 등의 자국 산업 보호를 위한 자원 확보 경쟁에 가세.

□ 또한 녹색성장기본법내에 온실가스 감축목표가 설정됨에 따라 목표달성을 위하여 신재생에너지 보급에 관한 법률 내에서 에너지원별 보급목표를 설정하고 있으며, 폐자원 및 바이오매스에 대한 목표설정.

□ 1차 에너지원인 석유, 석탄, 가스 등의 확보가 어려워지고, 온실가스 감축을 위한 신재생에너지의 확보의 일환으로 바이오매스에 대한 관심이 증가하면서 목재산업에 영향이 미치고 있음.

□ 2005년 이전에 목재의 수요가 물질재활용에 집중되었으나, 최근에는 경쟁 체계가 무너져, 연료 원으로 목재의 수요가 점차 지속적으로 이동하고 있는 추세에 있음.

□ 또한 제도적으로는 RPS제도가 2012년에 시행되고, 2015년부터는 온실가스배출권 거래제도가 시행될 예정에 있는 것으로 부터 신·재생에너지 활용이 커지면서 목재 순환자원을 목재칩 혹은 펠렛 등으로 제조하여 화석연료 대체에너지로 활용하고자 하는 움직임뿐만 아니라 화석연료를 다량으로 사용하는 민간업체에서 대체하려는 움직임 활발하게 진행되고 있으며, 더욱더 가속화 될 것으로 예상.

□ 한편으로 환경부 등과 합동으로 관계부처에서는 폐자원 및 에너지화 실행계획(환경부 외, 2009.7)을 발표하여, 가용할 수 있는 유기성 폐기물 및 산림바이오매스를 에너지산업의 연료로 사용할 계획을 수립.

□ 또한 2012년부터 신재생에너지 의무할당제도(RPS제도)가 시행되면서 14개 발전회사에 2012년부터 할당량 의무비율이 2.0%에서 2022년까지 10%로 연차적으로 증가할 계획이며, RPS제도 시행과 관련하여 바이오에너지의 가중치(REC)를 1.5으로 함에 따라 바이오매스를 이용한 발전사업의 유인이 매우 증가.

□ 그러나, 건설경기 침체에 따른 폐목재 배출량 감소, 에너지재활용 수요 증가 등으로 인한 폐목재의 물질재활용 원료 수급난 및 원가상승 문제 제기, 목재성형제품 생산에 필요한 폐목재는 연간 70만 톤이나, 국내 자급률은 35만 톤이며, 이 중 15

만 톤이 신재생에너지로 재활용.

○ 원료수급난으로 인하여 물질 재활용업계 및 에너지 재활용업계에서는 정해진 등급별로의 재활용용도를 지키지 못하고, 등급별 폐목재를 가리지 않고 사용하는 실정임.

○ 발생원별 폐목재 사용처 검토 및 폐목재의 분류 및 재활용기준 검토 필요.

□ 목재의 대부분을 수입에 의존하고 있는 현 상황에서 사용 후 폐목재에 대한 재활용 기술의 수준이 낮은 관계로 생활폐목재 중 재활용 가능한 폐목재 대부분이 적정한 용도로 재활용되지 못하고 있을 뿐만 아니라 목재자원을 효율적으로 이용이 미흡.

○ 우리나라에서 발생하는 폐목재와 간벌목은 연간 500t이 넘지만 재활용률은 30%에 못 미칠 정도로 미미한 수준으로, 그만큼 쓸모 있는 목재자원들이 자원으로 활용되지 못하고 무의미하게 소각되거나 매립되고 있는 실정.

○ 버려지는 목재를 소각 또는 매립시 유독가스 등 대기오염 물질을 발생시키기 때문에 단순히 경제적인 문제에만 국한되지 않음.

○ 국가적, 세계적으로 폐기물 관리의 순서는, 감량→재사용→물질재생→에너지회수→매립인데 반해 폐목재의 에너지회수의 시장 경쟁력이 물질재생의 시장 경쟁력을 뛰어넘고 있는 실정으로 적정한 용도로의 물질재활용 종류후 에너지회수가 되는 폐기물 관리 순서를 혼란시키고 있는 실정.

□ 폐목재의 질적 수준에 따라 다단계적인 이용을 추진하고, 적정 공급체계의 구축을 통한 재활용 활성화를 도모하고, 등급별 폐목재 적정 재활용 및 처리 강화 등의 관리방안의 마련이 요구.

3. 펄프 제조업 기술

□ 펄프제조업은 지류생산에 투입되는 주요 원재료인 각종 펄프와 기타 섬유질의 셀룰로오스 물질을 제조하는 산업 활동이며, 펄프는 목재나 그 밖의 식물성 섬유를 기계적 또는 화학적 처리에 의해서 뽑아낸 섬유소의 집합체를 말하는데 펄프는 종이, 섬유소계 인조섬유, 셀로판, 섬유소 유도체 등에서 사용됨.

□ 펄프산업은 3,000억 원 이상의 막대한 투자비용이 소요되는 장치산업으로 시장진입이 어려워 현재 국내에서 기계펄프는 대한제지, 페이퍼코리아의 생산중단으로 현재는 한국노스케스코그만이 자급용으로 생산하고 있어 경쟁은 거의 이루어지지 않

고 있음. 화학펄프의 경우 정부의 지원을 받는 무림P&P가 2개의 공장을 가지고 유일하게 사업을 영위하고 있으며, 무림페이퍼, 무림SP, 삼화제지 및 홍원제지와 장기공급계약을 통해 생산 제품 대부분을 국내에 공급함. 그럼에도 불구하고 국내 펄프 자급률은 12% 내외로 매우 저조하며, 펄프 내수의 수입의존도가 높아 국내 펄프업체의 수익은 국제 펄프가격 변동에 민감하게 반응함.

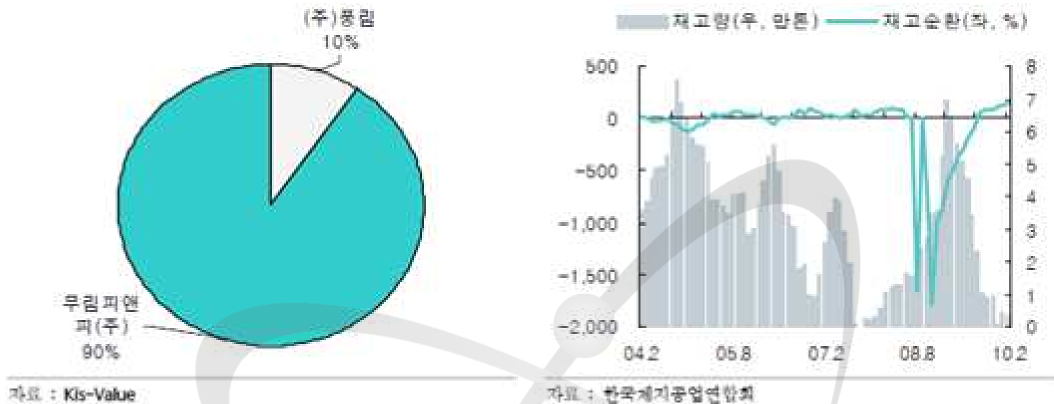


그림 4. 〈국내 펄프제조업 시장점유율 현황(좌) 및 국내 펄프시장 수급현황(우)〉

4. 제지 제조업

□ 제지업은 지종별로 차별화된 시장을 형성하고 있는데, 이는 지종별 생산설비 및 투자 규모가 다르고 지종간 대체 생산이 현실적으로 불가능하며, 최종 수요처 및 수급구조의 차이 등이 존재하기 때문임. 2009년 국내 지류 시장은 생산량 기준으로 종이와 판지가 각각 49.8%, 50.2%를 차지한다. 종이는 신문용지/인쇄용지/위생용지/포장용지/특수지로 구분되며, 판지는 골판지/백판지/기타 판지로 나뉨.

KAERI

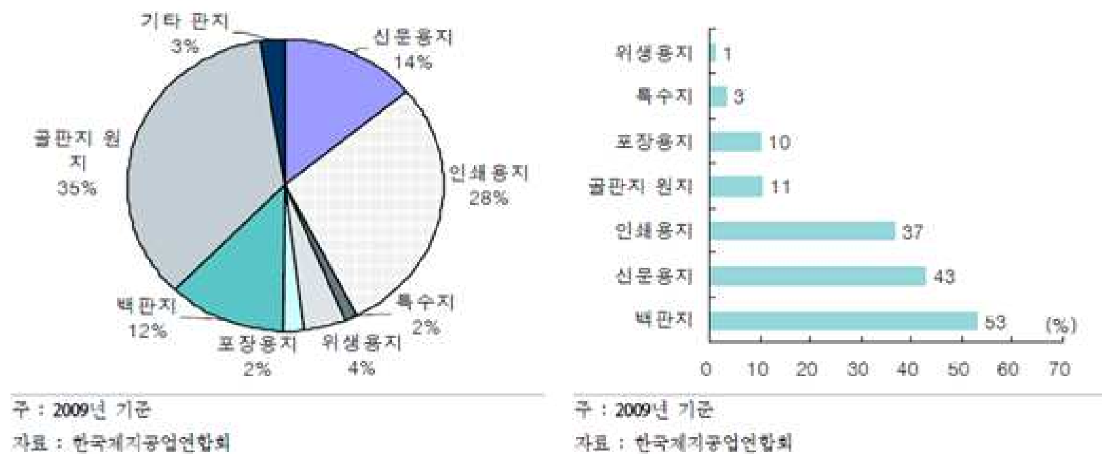


그림 5. 〈국내 제지시장 지종별 생산량 비중(좌) 및 국내 주요 제지제품 수출비중 현황(우)〉

5. 환경 친화성, 저가형 고성능 셀룰로오스 섬유

□ 바이오메스 자원을 대표하는 천연고분자 물질인 셀룰로오스로서 면, 마, 목재등 고등식물의 주성분으로 매년 수십 억톤이 광합성에 의하여 생산되어지고 있음. 따라서 이렇게 생산량이 많기 때문에 석유류와 같은 화석연료의 가격 변동에 영향을 받지 않고 안정적으로 수입되고 있으며, 향후 셀룰로오스 정제 기술만 보완된다면 국토면적의 70% 이상이 산악지대로 되어있는 국내에서도 원료생산이 가능할 것으로 판단됨.

표 1. 목재의 분류별 조성

구 분			침엽수	활엽수
화학 조성분	Cellulose	%	42±2%	45±2%
	Hemicellulose	%	27±2%	30±5%
	Lignin	%	28±3%	20±4%
	추출물	%	3±2%	5±3%
섬유형상	평균 섬유 길이	mm	4.0mm	2.0mm
	평균 섬유지름	㎛	40	22
삼림 축적량		%	35	65

□ 셀룰로오스에는 면이나 마류등에서처럼 간단한 정제 처리에 의해 의료용 섬유로서 사용될 수 있는 것과 목재 섬유와 같이 펄프화 하여 종이(생산량 : 1.7억톤/년), 인견섬유, 필름 등으로 사용되어지는 것이 있으며, 셀룰로오스 유도체도 제조할 수 있음.

□ 이와 같은 셀룰로오스 자원을 친환경적인 고부가가치 자원으로 전환시킨 대표적인

KAERI

사례가 Lyocell 인견섬유임. 이 섬유는 산업 폐기물 측면에서도 일반 화학섬유가 유발하는 오염을 야기 시키지 않음. 섬유자체의 성분이 셀룰로오스로만 되어 있어 자연계에서 100% 생분해되어 버리는 친환경적인 특성을 가지고 있기 때문임.

□ Lyocell 섬유제조 기술

○ 최근 환경규제가 강화되면서 비스코스 레이온은 화학처리를 포함한 복잡한 제조 공정과 공정 중에 발생되는 유독한 화합물이 보건 및 환경에 미치는 영향 등으로 인해 어려움을 맞게 되었음. 따라서 섬유 제조공정을 단순화시키고 환경문제를 최소화시키는 새로운 셀룰로오스 섬유 제조방법이 고안되기 시작하였음. 이를 위하여 셀룰로오스 화학처리를 거치지 않고 직접 용매에 녹이려는 연구가 이루어져 직접용매에 의한 용해법과 간접용매에 의한 용해법이 개발되었음. 먼저 셀룰로오스를 용해할 때 셀룰로오스 유도체를 생성시키는 간접용매로서 N_2O_4/DMF, Paraformaldehyde /DMSO, Urea/NaOH, Ohloral/DMF/Pyridine 등이 있다. 직접용매는 셀룰로오스 본래의 화학구조를 유지하면서 용해시키며 셀룰로오스와 착제를 형성하지만 새로운 공유결합을 형성하지는 않는 용매로서 Ca(SCN)$2H_2O$, NH3/NH_4SCN, amine oxide 계(NMMO/H_2O 등), LiCl/DMAc 등이 있으며, 용제 회수, 부반응 생성물의 제거, 용해의 용이성 등에서 직접용매법이 보다 바람직한 제조공법이며, 상기한 용매 중 가격, 섬유물성 등의 문제점으로 인하여 실제로 상업화에 성공한 예는 NMMO/H_2O계에 국한되었음.

○ 상기 용매들 중에서 amine oxide(NMMO)/H_2O계를 이용한 “Lyocell" 섬유 제조 공정 연구는 1978년부터 1980년에 걸쳐 유럽에서 특허공유에 의해 시작되었음. 영국의 코오톨즈 사는 1980년 벤치규모의 섬유제조 공정 개발에 성공한 후 1988년에는 1.5d 스테이플섬유를 년 1,500톤 규모로 생산하는 파일로트 공정을 개발하였고 1992년에 Tencel라는 상품명으로 Lyocell staple fiber가 년 18,000톤 규모로 최초의 상업적 생산이 시작되었음. 1996년에는 새로운 생산설비의 증설로 1.25 d의 스테플 섬유도 년 25,000톤 규모로 생산하였음. 그리고 텐셀공정을 효시로 오스트리아 렌징사의 리오셀(Lyocell)공정, 독일 TITK사의 알세루(Alceru) 공정, 한국과학기술연구원의 코셀(Cocel)공정 등이 개발되었고 일산 7.5톤 규모의 상용공장이 2001년 완공되어 한일 Lyocell이란 상품명으로 상업생산이 이루어졌음. 최근에는 영국, 오스트리아, 독일, 한국 등에서 Lyocell 필라멘트의 개발도 활발히 진행되고 있음.

표. 2. 셀룰로오스 인견섬유를 제조하기 위한 용매계

용매	N_2O_4/ DMF	$(CH_2O)_x$/ DMSO	NMMO	NH_3/ NH_4SCN	LiCl/ DMAc	Viscose
펄프 (DP)	1050	1050	고중합도	1050	펄 프	펄 프
	알칼리 노성	알칼리노성	NMMO,H_2O		DMAc 165° C	↓18%NaOH 알칼리 Cell
Process	수세건조 중합도 450	수세건조 중합도 450	(교반) Precursor		활성화	↓CS_4 Cell xanthate
방사원액	Cell/N_2O_4	Cell/$(CH_2O)x$	Cell/NMMO	Cell/ NH_4SCN	Cell/LiCI	Cell/NaOH/H_2O
조 성	DMF	DMSO	H_2O	NH_3	DMAc	
방사온도	20° C이하 냉각N_2O_4	120° C	80 ~ 102° C	-10° C	100° C	20° C
용해시간	적하 1시간	용해 1시간	1 ~ 10시간	6 ~ 12시간	4 ~ 6시간	10 ~ 20시간
방사방식	건습식	건습식	건습식	건습식	건습식	습 식
응고욕	물, 이소프로필 알콜	암모니아수, 4% Na_2S, 30% DMSO 수용액 등	NMMO 수용액	메탄올	물, 아세톤, 아세토니트릴	황산, $NaSO_4$ 수용액
방사속도 (m/mim)	115	10 ~ 70	50 ~ 200		300	50 ~ 120
용매제거	수 세	수세 60 ~ 70° C	수 세	수세 (산중화)	수세 65° C	수 세
회 수	증류, 열분해	증 류	증 류	증 류	증류 또는 용해추출	수세 농축 및 흡착
섬유물성 건조강도 (g/d)	2.0 ~ 3.6	1.5 ~ 2.8	4.5 ~ 7.5	3.0	1.7 ~ 3.7	2.5 ~ 3.1
신 도 (kg/d)	6 ~ 19	13 ~ 18	7 ~ 14	8	6 ~ 12	16 ~ 22

6. 셀룰로오스 섬유 기반 저가형 탄소섬유분야

□ 탄소섬유는 우주항공, 스포츠, 자동차, 교량 등 다양한 산업분야의 기반이 되는 구조재 소재로서 널리 사용되고 있음.

○ 고성능 탄소섬유가 보잉787 드림라이너의 1 차 보강소재인 본체로 사용되면서부터, 탄소섬유는 차세대 우주·항공 소재로서 본격적인 각광을 받기 시작하였고, 이러한 새로운 용도 창출은 탄소섬유 세계 시장의 수요와 공급 큰 변화를 가져오고 있음.

○ 보잉777, 787 및 에어버스A350의 속도 향상과 기체 강도, 그리고 연료절감을 위해 도레이 사가 개발한 초고성능 탄소섬유(T-800 및 T-1000 Grade)가 사용됨으로써 세계적으로 연간 약 3000 톤의 새로운 수요가 발생될 것으로 예측되고 있음.

○ 향후에도 시장은 연 10% 정도의 성장이 계속될 것으로 예측되기 때문에, 탄소

섬유 생산설비의 증설이 일본, 미국, 유럽의 거점에서 추진할 것으로 예상되고 있음.

○ 지속적인 자동차, 우주항공산업의 발전과 고급화도는 탄소섬유의 새로운 용도개발을 촉진하여 향후 수요 증가가 예상되고 있음.

○ 대형 항공기 제조업체들이 탄소섬유를 차세대 항공기 제작에 대량으로 투입할 예정이고 일부 자동차 제조업체들도 고급 스포츠카에 탄소섬유를 일부 적용하고 있음. 포뮬라 원 및 고성능 자동차에는 이미 탄소 복합재의 사용이 보편화되고 있음.

○ 탄소섬유는 고강도, 고탄성을 지니면서도 밀도가 낮기 때문에 골프, 테니스, 낚시, 요트, 테니스, 카약, 카누 등의 스포츠 용품을 위한 탄소섬유 시장은 매년 엄청난 규모로 성장하고 있으며, 일예로, 호주 멜버른의 웨스트 게이트 브릿지(1.6 마일)도 탄소섬유 강화재를 사용하여 건설되었음.

□ 탄소섬유의 미래 시장은 보다 다양한 산업분야에서 응용이 전개될 것으로 예상되고 있음. 대체에너지 산업 (풍력발전 터빈, 압축 천연가스 저장 및 수송 분야, 연료전지분야 등), 에너지 저감 자동차산업 (현재 고성능 자동차분야에서 소규모로 사용되고 있으나, 점차 대중 자동차분야로 확대), 건설 및 인프라 (경량화 프리캐스팅 콘크리트, 방진시설 등), 석유시추산업 (심해드릴 플랫폼, 드릴 파이프 등)에 탄소섬유의 응용이 활발히 전개될 것으로 예측됨.

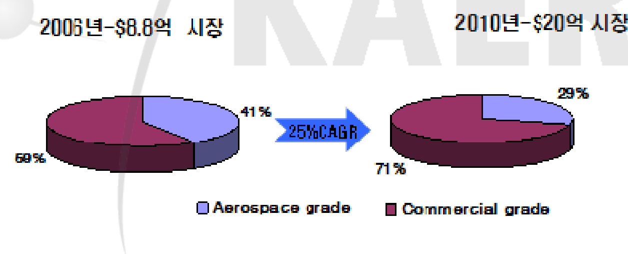


그림 6. 탄소섬유 응용산업 분야의 시장전개 추세
(http://www.zoltek.com/carbonfiber/future.phd)

□ 최근 자동차 산업은 친환경적, 저에너지 소비형 미래 자동차를 강력히 요구하고 있음. 특히, 자동차 배기가스 관련 환경규제는 보다 경량화 자동차에 대한 요구를 증대시키고 있음.

○ 구조적, 기계적 강도를 희생하지 않고 자동차의 중량을 감소시키는 방법은 탄소섬유 강화 복합체를 사용하는 것임.

○ 현재의 탄소섬유의 가격 ($33/kg)은 이러한 용도에 사용하기에는 너무 고가이

KAERI

므로 자동차 및 건설 인프라 분야에 광범위하게 사용되기 위해서는 자동차 산업에서 사용하기에 적합한 인장강도 1.73GPa, 탄성률 172GPa, 신도 1% 이상의 물성을 지니며, 탄소섬유의 가격은 $11/kg 이하로 낮아져야 함. 따라서 이러한 특성을 만족시키는 탄소섬유 저가화 기술이 상용화된다면, 저에너지 소모 및 안정성이 증대된 미래 자동차를 비롯한 인프라/건설분야 등에서 탄소섬유가 2013년에 약 4만 톤 이상 소요되는 신시장이 형성될 것으로 기대되고 있음.

○ 자동차의 무게를 약 1 톤, 그리고 생산량을 연간 1500만대를 기준으로 할 때, 자동차의 무게를 50% 이상 경량 화시켜 연료 소비를 30%이상 절감하기 위하여 자동차의 철강 부품을 탄소섬유 복합체로 대체하게 된다면, 자동차 산업에서만 연간 약 4백만톤의 탄소섬유의 신규 수요(현재 생산량의 100배)가 창출됨.

□ 이에, 탄소섬유의 저가화는 매우 미래 탄소섬유 산업에서 반드시 해결되어야 한 과제임. 일반적인 탄소섬유의 가격구조를 보면, 전구체 섬유가 43%로 매우 큰 비중을 차지하고 그 다음으로, 반응속도가 매우 느려 에너지 소모가 큰 공정인 안정화 단계가 18%를 차지하고 있음.

○ 탄소섬유 저가화를 위해서는 보다 저가의 전구체 섬유기술의 확보가 필수적이며, 에너지 소모가 보다 적은 안정화 및 탄화공정 기술이 요구 됨.

○ 오늘날까지 탄소섬유의 대부분은 아크릴 섬유의 일종인 PAN 전구체로 부터 제조 되는데, PAN 계 전구체 섬유는 50% 이상의 높은 탄소 수율과 높은 융점을 지니기 때문에 피치나, 레이온 등의 전구체에 비하여 고성능 탄소섬유를 제조할 수 있는 최적의 전구체인 것으로 알려지고 있음.

○ 그러나, PAN계는 가격이 고가이므로, 친환경적인 저가의 셀룰로오스계 섬유로부터 고성능 탄소섬유의 제조연구가 매우 중요한 이슈가 되고 있다.

□ 따라서, 본 연구에서는 폐목재기반 셀룰로오스 섬유를 탄소섬유 전구체로 이용하여 저가형 탄소섬유제조 가능성을 조사하고자 함.

제3절. 연구의 목적 및 범위

폐목재 및 식물자원에 대한 방사선 조사를 통한 펄프화를 위한 펄프 전구체 공정(분쇄공정)의 에너지 절감효과 검증 및 펄프화/섬유화의 미치는 영향 평가를 통하여 산업화 적용에 필요한 핵심기술을 확보하고, 확보된 분쇄 최적화 조건을 이용한 pilot scale의 실증평가를 통해 산업화 적용 가능성을 평가하고, 최적의 펄프/제지 조건 및 섬유화 조건을 확보하여 산업적 활용성을 확보를 목적으로 한다.

이에 본 연구에서는 전자선 전조사를 통하여 펄프 공정시 필요한 분쇄 에너지를 획기적으로 감소시키고, 표백과정에서 필요한 화학물질 사용을 최소화함으로써 친환경적 산업으로의 적용 가능성을 높이기 위하여 연구 단계에서부터 회분식 시스템에서 실험조건을 확립하고, 이를 연속식 공정에 적용함으로써 연구 기술개발 후 확보된 기술의 실용성을 높이고자 하였다.

이를 위해 연구개발의 내용 및 범위는 아래와 같이 설정하여 추진하였다.

○ 식물자원 펄프화 및 섬유화에 적합한 전구체 확보 및 펄프/섬유화 공정 확립
  - 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 에너지 절감효과를 평가하고 최적의 조건을 확보함
  - 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑공정에 미치는 영향을 평가함
  - 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 방사용액 특성을 평가하고 섬유화 공정을 연구함

○ 식물자원 펄프화 및 섬유화 최적화 및 분쇄공정 실증 연구
  - 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 pilot scale 실증
  - 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정 최적화 및 물성평가
  - 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 섬유화 공정 최적화 및 물성평가

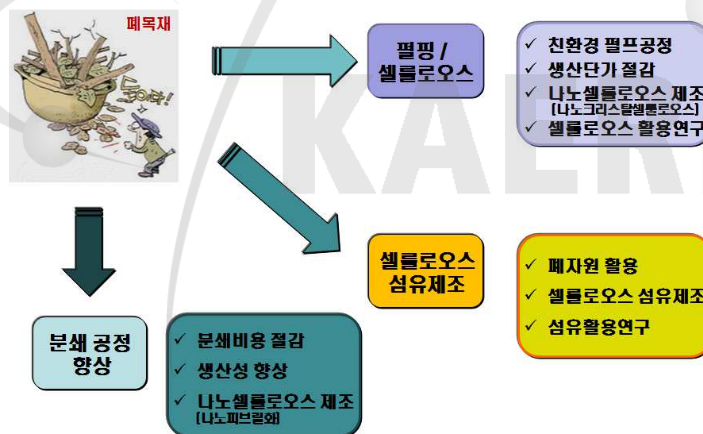


그림 7. 방사선 조사를 통한 펄핑 및 셀룰로오스 섬유제조 기술 향상

제2장

국내외 기술개발 현황

제1절. 셀룰로오스 관련 국내 현황
제2절. 셀룰로오스 관련 국외 현황
제3절. 셀룰로오스 섬유 시장 동향

KAERI


KAERI

2 국내외 기술개발 현황

제1절 셀룰로오스 관련 국내현황

1. 셀룰로오스 연구 현황

□ 화학약품 사용 펄프가공 vs 친환경적 전자선 가공기술

- 화학약품 사용 펄프가공 : 널리 사용되고 있는 Kraft 방법으로 ton당 150kg NaOH과 50kg Na_2S를 사용하며, 반응조건으로는 150~165℃로 Cooking 한다. 황이 포함된 화학물질 사용으로 폐수의 악취 등 환경오염에 영향을 미치는 요인이 커 공정 개선의 필요성이 제기된다.
- 전자선 가공기술 : 전자선 전조사를 통해 리그닌을 절단을 통해 반응조건을 완화 시킬 수 있다.

□ 국내 재생 셀룰로오스 섬유의 역사는 1966년 원진 레이온의 비스코스 공법에 의한 생산으로 시작되었으나, 이공법의 비환경 친화성 및 직업병 유발 등으로 인해 1980년 초 100ton/日 규모를 마지막으로 계속된 감산에 이어 1992년 공장이 폐쇄되었다. 이후 셀룰로오스 재생섬유는 전량 해외에서 수입하여 사용하고 있음.
현재 국내 Lyocell 섬유 제조기술은 단섬유 제조 단계이며 그 기술 수준은 다음과 같음.

KAERI

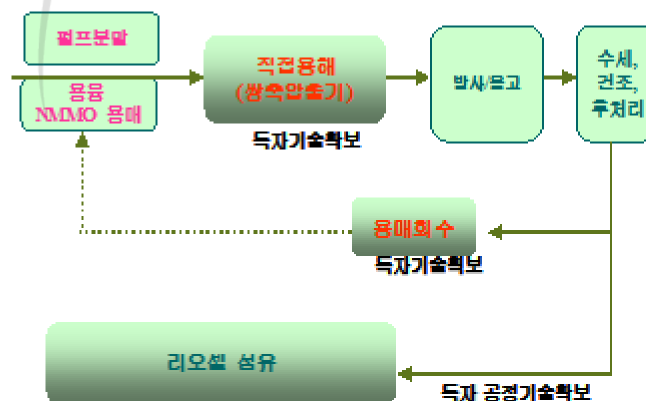


그림 8. 국내 Lyocell 단섬유 제조기술

□ 1989년 KIST에서 국내에서 최초로 NMMO을 이용한 용액 방사법을 연구하기 시

작하여 1994년까지 실험실 규모의 기초 연구를 수행하면서 다수의 국내 및 국제 특허를 취득. 상기 획득기술을 바탕으로 하여 1994-2002년 동안 (주)한일합섬과 공동 연구의 결과로 Lyocell 면섬유상업화 성공(7.5TON/DAY 규모).

□ KIST/한일합섬 공동연구로 개발되어 상용화에 성공한 국내 Lyocell 단섬유 제조기술은 고농도 NMMO에 분쇄한 펄프를 직접 용해시키는 "Single step dissolution method"를 사용하는 신 공정 기술임.

○ 상기 신 공정 기술에서는 외국의 공정기술과는 달리 팽윤된 셀룰로오스가 존재하는 고점도 NMMO 혼합용액에서 물을 증발시키는 데 필요한 박막 증류기 같은 고가의 설비를 완전히 생략할 수 있음.

○ 또한, 상기 국내 Lyocell 신 공정 기술은 간단하고 기존 공정보다 단시간 내에 생산이 가능해 대량 생산뿐만이 아니라 다품종 소량 생산에도 유리하여 고부가 가치 제품의 다변화가 가능한 특징도 갖고 있음.

○ 용액제조기술뿐만이 아니라 공정의 핵심기술인 용매회수기술을 비롯하여 단섬유 제조공정기술, 섬유품질제어기술 등의 관련 요소기술 들이 확보되었음.

○ 상기 Lyocell 신 공정에 관련된 17 건의 국내외 특허획득

□ 2001년에 상기 신 공정으로 (주) 한일합섬에서 7.5TON/DAY 규모의 Lyocell 단섬유 준상용 공장을 완공하고, 2003년 Lyocell 면섬유를 상용 생산하였음.

: 대한민국 10대 신기술상 수상 (2002.1-산자부 장관)

□ 상기 기술은 2006년 효성에서 이 기술을 인수하였음. 그러나 Lyocell 장섬유기술은 현재 국내에서 미확보.

○ Lyocell 장섬유 제조의 핵심기술인 셀룰로오스 방사용액 제조기술은 국내에서 기 확보된 Lyocell 섬유 신 공정기술이 그대로 사용될 수 있음.

○ 장섬유의 상업화기술과 물성제어기술은 국내에서는 아직 보유하고 있지 않고 있음.

○ 외국에서도 Lyocell 장섬유가 PILOT 규모로 생산되는 것으로 알려지고 있으나 아직도 그 물성은 미진하며, 물성향상을 위한 연구가 현재 계속 진행 중임. 따라서 국내에서 우수한 품질의 Lyocell 장섬유가 개발되면 세계기술의 선도와 세계 시장을 선점할 수 있으므로 Lyocell 장섬유 기술의 확보는 매우 중요함.

KAERI

표 3. 국내의 신인견면 개발 역사

년 도	회사 및 연구기관	내 용
1966	원진레이온	비스코스 공법에 의한 레이온 생산시작
1980	〃	비스코스 공법: 심각한 공해문제로 공장폐쇄 결정
1989.8	KIST	신인견면 기초 연구 착수
1992		원진레이온 공장 완전 폐쇄
1989-1994	KIST	신인견면 기초 연구
1994-1995		신인견면 공업화 기초연구
1995-1997	KIST-한일합섬 공동연구	**Lyocell 단섬유 공업화** 연구(과기부 G-7 2단계 개발사업) : Lyocell 면섬유 60T/년 생산설비 완성 및 운전
1998-2002.8		**Lyocell 단섬유 상업화** 연구(과기부 G-7 3단계 개발사업) 1) Lyocell 단섬유 일산 7.5T규모 준상용 공장 기본 및 상세설계 등 엔지니어링기술 확보 2) Lyocell 단섬유 일산 60T규모 상용공장 기본 및 상세설계 엔지니어링기술 확보 3) Lyocell 단섬유 일산 7.5TON 준상용 공장 준공 및 현재 상용생산 중 4) 2002.1 : 대한민국 10대 신기술상 수상(산자부 장관)
1999.11-2001.10	KIST	환경친화성 재생 셀룰로오스 섬유개발(장섬유 개발 기초연구)

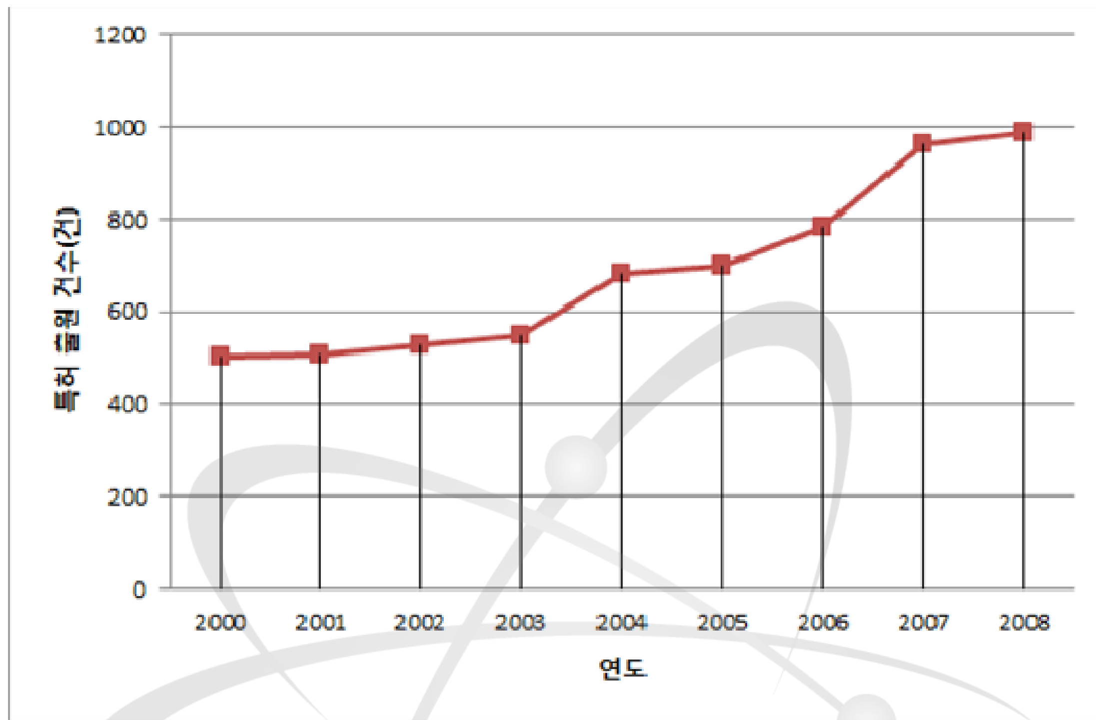
□ 국내외 연구현황

연구수행 기관	연구의 내용	연구성과의 활용현황
충남대학교	생활목질 폐기물을 이용한 기능성 숯보드 제조	탄화공정을 거친 후 건축용 자재로 활용
국방과학연구소	셀룰로오스를 이용한 라이오셀계 섬유 제조	안정화, 탄화를 거친 후 탄소 섬유 개발
강원대학교	삼섬유 이용 펄프 · 제지용 원료 제조	
국민대학교	셀룰로오스 유도체 용액 이용 열화한지의 강도보강 연구	기록 문화재 보존을 위한 적용연구 진행중
강원대학교	나노셀룰로오스 제조연구	나노셀룰로오스 활용 제조공정 적용연구 수행중
서울대학교	펄프의 고농도 펄핑처리기술 연구	강도개선을 위한 목적으로 활용
청우섬유기술연구소	광촉매 이용 셀룰로오스 기능화 연구	항균 · 소취성 및 자외선 차폐성 소재 활용
코오롱인더스트리	리오셀섬유 제조 연구	타이어 보강재로 활용
한국원자력연구원	방사선이용 목재/비목재 펄핑 연구	친환경 공정에 의한 펄프 및 제지 제조관련 활용연구 진행중
한국과학기술원	폐목재로부터 셀룰로오스 섬유화 연구	안정화 및 탄화공정을 거쳐 탄소섬유 적용 연구 진행중
Fibre Research Institute	에너지 소비가 낮으면서 대량생산이 가능한 나노셀룰로오스 제조	높은 차단성을 보이는 나노 종이로 활용

KAERI

2. 국내외 관련 기술 특허 동향

□ 국내 펄프, 종이 및 종이제품 관련 특허출원 건수는 아래 그림과 같이 해마다 증가하는 추세에 있으며, 펄프산업의 발달로 지속적인 성장세가 있을 것으로 예측됨



출처 : 특허청(2009)

그림 9. 국내 연도별 특허출원 건수

KAERI

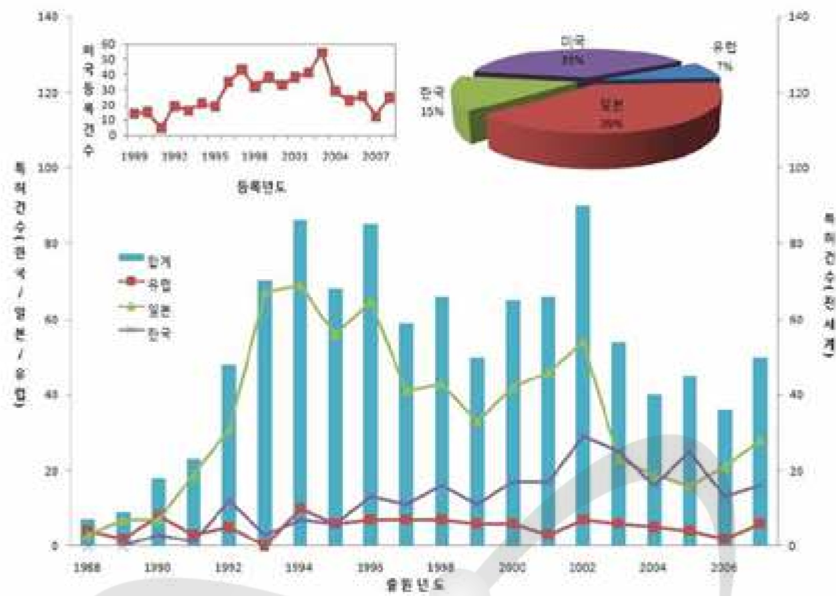
□ 전 세계적으로 고감성 셀룰로오스 섬유 분야 전체특허는 3차례의 급등이 있었으나, 2002년 이후 등락을 반복하면서 소폭 감소하는 추세를 보임

○ 한국특허의 경우, 등락을 반복하면서 지속적으로 상승하고 있으나, 2002년 이후 등락이 심해져 소폭 감소하는 추세를 보이고 있음

○ 미국특허의 경우, 점차적으로 증가하다가 2002년 이후로 가소하는 추세를 보이고 있음

○ 일본특허의 경우, 2002년 급등하였으나, 1996년 이후로 감소추세를 보이고 있음

○ 유럽특허의 경우, 출원건수는 미약하지만 일정 수준의 출원율을 나타냄



출처 : 특허청(2009)

그림 10. 고감성 셀룰로오스 섬유분야의 전 세계 출원(등록) 건수 추이

□ 전 세계 국가별 주요 출원인을 출원건 및 등록건 상위 10개 다출원인을 선정하고, 해당 출원인이 어느 국가에 연구역량을 집중하는지 분석

순위	한국		미국		일본		유럽	
	출원인	건수	출원인	건수	출원인	건수	출원인	건수
1	KIMBERLY CLARK	22	KIMBERLY CLARK	60	RICOH	53.25	THE PROCTER & GAMBLE	16
2	벤텍스	16.4	WEYERHAEUSER	43	TORAY	42.8	KIMBERLY CLARK	9
3	THE PROCTER & GAMBLE	15	THE PROCTER & GAMBLE	39	UNITIKA	40	UNI CHARM	9
4	UNI CHARM	11	Affymetrix	33	TOYOBO	32	The Buckeye Cellulose	7
5	에스케이케미칼	9	BKI Holding	14	ASAHI KASEI	29	WEYERHAEUSER	6
6	WEYERHAEUSER	4	DAICEL CHEM	13	KAO	25	KAO	5
7	정주영	4	Personal Products	10	KANEBO	22.9	JAPAN ABSORBENT TECHNOLOGY INSTITUTE	4
8	효성	4	UNI CHARM	10	KANEGAFUCHI CHEM	18	Paul Hartmann	3
9	EKA NOBEL	3	Akzona	8	UNITIKA TEXTILES	17.5	AKZO	2
10	HERCULES	3	KAO	7	UNI CHARM	15	ASAHI KASEI	2

그림 11. 국가별 셀룰로오스 섬유분야의 출원(등록) 건수

○ 전체적으로 미국 출원인들의 출원건 점유율이 높은 현상을 보이고, 일본 출원인의 국제출원이 두각을 나타내고 있음

○ 미국의 출원인들은 일본을 제외한 나머지 국가에서 최상위 출원그룹에 속하면서 출원건 점유율이 상당이 높게 나타나며, 국제출원에 있어서 미국의 1위 출원인인 KIMBERLY CLARK은 한국에서 1위, 유럽에서 2위의 출원그룹에 속해 있고, 미국의 2위 출원인인 WEYERHAEUSER는 한국에서 6위, 유럽에서 5위의 출원그룹에 속해 있으며, 미국의 3위 출원인인 THE PR℃TER & GAMBLE은 한국에서 3위, 유럽에서 1위의 출원 그룹에 속해 있음

○ 일본 출원인들은 다른 출원인에 비해 자국에서 막강한 영향력을 구사하고 있는 것으로 조사되었으며, 국제출원에 있어서 일본의 5위 출원인인 ASAHI KASEI는 유럽에서 10위의 출원그룹에 속해 있고, 일본의 6위 출원인인 KAO는 미국에서 10위, 유럽에서 6위의 출원그룹에 속해 있으며, 일본의 10위 출원인인 UNI CHARM은 한국에서 4위, 미국에서 8위, 유럽 에서 3위의 출원그룹에 속해 있음

○ 한국 출원인들은 국제 출원에 있어서 상위 Top 10의 출원그룹에 속하지 못하고 있으며, 한국 출원인들의 해외 진출은 활발하지 못한 것으로 나타남

1) Lyocell 섬유 국내 개발 현황

현재 Lyocell 장섬유 생산업체는 전 세계적으로 없으며, Akzona에서 일부 sample로 출시하는 정도임. Lyocell 섬유 개발현황(기업)은 다음과 같음.

□ (주) 한일합섬

○ 일본 요코하마에서 열린 "EXPO 섬유 94“에서 리오셀 섬유가 지구 생태계와 조화를 이루는 환경친화성 섬유로 21세기 차세대 섬유 크게 부각되고, 선발업체인 Courtaulds가 신인견면의 폭발적인 수요증가에 힘입어 증설 계획을 발표등 해외 개발동향을 분석, KIST 선행 연구결과를 기반으로 하여 1994년부터 KIST와 공동연구를 시작하였음.

○ KIST와 공동연구로 1995년부터 2002년 까지 G7 연구개발사업으로 Lyocell 단섬유 상업화연구를 하여 독창적 공정에 의한 상용기술 획득 및 Lyocell 면 신소재 섬유를 상용생산기술의 개발에 성공하였음.

□ (주) 효성

○ 산업자원부 산업기반기술 사업으로 1998-2000년(3년) 동안 “타이어 코드용 셀룰로오스 섬유 개발연구를 하였음.

○ KIST/한일합섬 개발 기술을 인수하여 타이어코어 용 lyocell 삼유 연구.

KAERI

2) Lyocell 섬유 국외 기술보유 및 개발 현황

가) 국외 보유 Lyocell 섬유 핵심 및 요소기술(Acordis, Lenzing)

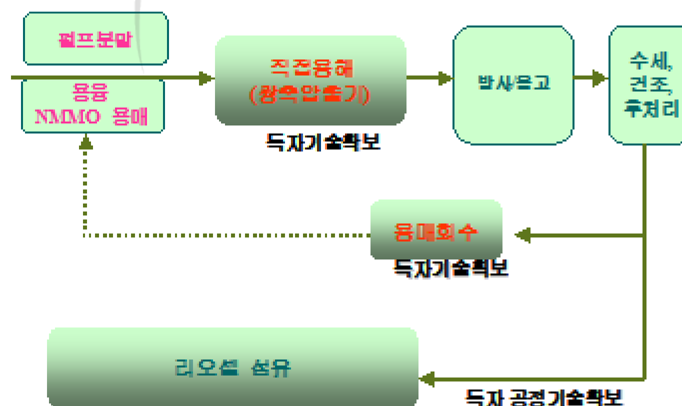


그림 12. 국외 Lyocell 섬유 제조기술

□ Lyocell은 앞에서 언급했듯이 pulp를 NMMO 수용액에 섞어서 강력한 교반가열에 의해 용해시킨 후 얻어진 고점성의 용액을 노즐을 통해 섬유화 시킴. 이때 사용된 pulp의 종류나 NMMO 수용액의 농도, 용해장치 및 방법, 방사 장치 등에 좌우되어 공정이 크게 바뀌어 질 수 있으므로 여러 제조공법이 특허화 되어 제시되고 있음.

○ 대표적으로 선발업체인 Acordis 나 Lenzing은 그림 2에 나타냈듯이 용액 제조기술과 관련해서 60% 또는 78% NMMO 수용액에 pulp sheet을 풀어서 팽윤시킨 후 박막 증류기 등을 통해 물을 제거하면서 용해하는 과정을 특징으로 함.

○ Acordis 나 Lenzing사는 Lyocell 섬유의 선두주자로서 상기의 용액제조에 관련한 공정의 핵심기술인 이온교환 수지를 이용한 용매회수기술, 섬유제조 공정기술, 피브릴제어기술등 섬유품질제어 관련 요소기술들이 확보되었음.

□ 현재, Acordis나 Lenzing사는 Lyocell 면섬유를 생산함.

○ Akzo는 "Newcell"이란 상품명의 Lyocell 장섬유를 개발하였다고 발표하였으나, 아직 상용생산은 하지 못하고 있으며, 이들의 정확한 물성이 아직 알려지지 않고 있음.

□ 국외 Lyocell 섬유기술 개발현황

표 4. 신인견면의 각 업체별 생산능력 및 증설계획

(TON/년)

회 사	위 치	생산능력 및 증설계획	비 고
Acordis (Courtaulds)	Mobile(USA)	93 ' 18,000 98 ' 55,000	
	Grimsby(UK)	98 ' 42,000	
	Asia	50,000(계획)	
Lenzing	Heiligenkreuz (Austria)	97 ' 12,000 99 ' 20,000	
Acordis-Akzo	Obernberg(Germany)	5,000(계획)	Filament
Hanil	Masan(Korea)	01 ' 2,500 03 ' 20,000(계획)	
기타 TITK-Zimmer FCFC Acelon China	 (Germany) (Taiwan) (Taiwan) 	 03 ' 5,000(계획)	

○ Acordis (구 Courtaulds) : 1993년 Mobile(USA)에서 18,000TON/년 규모로 신인견면 상업생산을 시작한 Courtaulds는 우수한 물성과 환경 친화적 무공해 공정이라는 차별성 등으로 인해 수요가 크게 확대되자 95년에 증설에 돌입하여 현재 Mobile 에 55,000TON/년, Grimsby(UK)에 42,000TON/년 규모의 생산능력을 갖추고 있음. 또 전 세계 시장 개척 전략의 일환으로 아시아 지역에 50,000TON/년 규모의 신 공장을 건설할 계획으로 알려져 있음.

○ Lenzing : 한편 신인견면의 상업화 후발주자인 오스트리아 Lenzing사도 97년부터 12,000 T/년 규모의 공장을 시작으로 현재 20,000TON/년 규모의 생산능력을 갖추고 있음.

○ TITK : pilot 테스트를 마친 TITK는 엔지니어링 전문회사인 Zimmer사와 Alceruprocess라는 신인견면 제조공법을 개발하여 향후 상업 설비를 갖출 계획이며 아시아 지역의 2-3개 회사에서도 실험실 규모의 pilot 설비를 건설하여 활발히 연구 중인 것으로 알려져 있으나 아직 상용생산력을 갖춘 연구결과를 획득하지 못한 것으로 알려지고 있음. 또한, 상기 국내 Lyocell 신공정 기술은 간단하고 기존 공정보다 단시간 내에 생산이 가능해 대량 생산뿐만이 아니라 다품종 소량 생산에도 유리하여 고부가가치 제품의 다변화가 가능한 특징도 갖고 있음.

3. 국내외 시장분석 및 산업동향

○ 판지 및 MDF 국내 타겟 시장의 원료 사용 현황

단위 : 톤

		2008	2009	2010	2011	2012
판지	전체	4,419,000	4,460,000	4,981,000	5,112,000	5,045,000
	가용	441,900	446,000	498,100	511,200	504,500
MDF 보드	전체	108,000	108,000	117,000	114,000	133,000
	가용	32,000	32,000	35,000	34,000	40,000

○ 펄프/제지 관련

- 국제 펄프가격은 2002년 4월 톤당 434달러로 저점 기록 후 2008년까지 장기적인 강세를 지속하여 톤당 906달러로 두배 이상 상승함. 2010년도 이후에도 톤당 900달러 수준에서 점차 가격 상승이 예상됨. 2009년 기분 우리나라는 196만톤의 펄프를 수입하고 있어 년간 펄프 수입액만 2조원에 달하고 있음.

KAERI

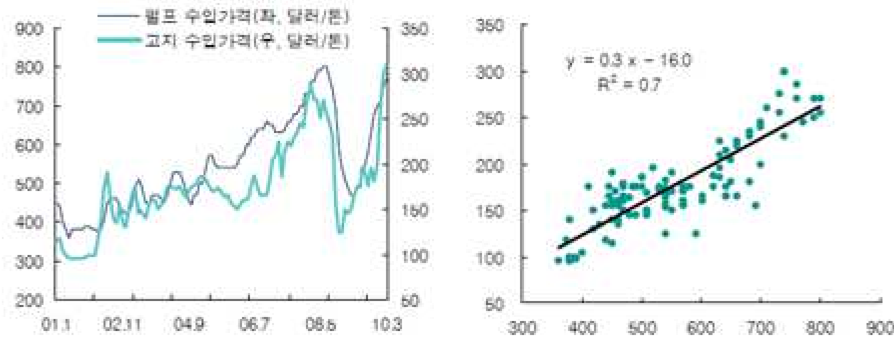


그림 13. 펄프 및 고지 수입가격 추이(좌) 및 펄프가격과 고지가격 관련성(우)

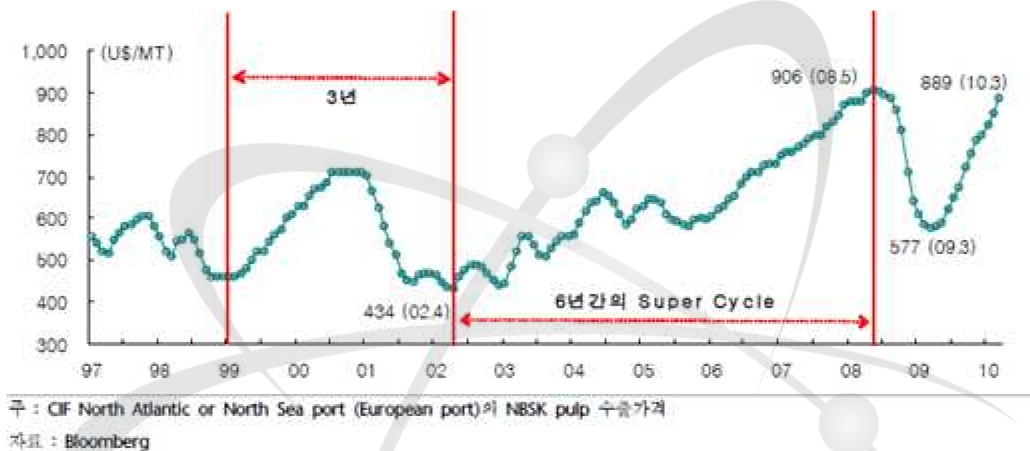


그림 14. 국제 펄프가격 추이

- 향후 국제 펄프가격은 글로벌 경기회복에 따른 수요증가 및 중국의 수입증가 지속, 목재칩, 유강등의 펄프 원가 상승, 달러 약세 등의 용인에 따라 강세를 이어갈 것으로 예상됨.
- 특히, 전 세계 펄프 소비량의 40% 이상을 차지하는 중국을 비롯한 이머징 국가의 제지 소비량 증가는 2010년대에도 지속될 전망임.

○ 셀룰로오스 섬유관련

- 2001년에 Lyocell 섬유기술을 개발하고 (대한민국 10대 신기술상 수상-2002.1-산자부 장관) (주) 한일합섬에서 7.5TON/DAY 규모의 Lyocell 단섬유 준상용 공장을 완공하여 Lyocell 면섬유를 상용 생산하였으나, 현재 Lyocell 장섬유기술은 현재 국내에서 미확보.
- 외국의 경우 Lyocell 장섬유가 PILOT 규모로 생산되는 것으로 알려지고 있으나 아직도 그 물성은 미진하며, 물성향상을 위한 연구가 현재 계속 진행 중이

므로, 국내에서 우수한 품질의 Lyocell 장섬유가 개발되면 세계기술의 선도와 세계시장을 선점할 수 있음.

- 고성능 셀룰로오스 섬유가 탄소섬유제조에 이용되고 그 물성이 우수하다면, 탄소섬유 저가화를 통한 자동차용 구조용 시장에 응용 될 수 있음.

제2절. 셀룰로오스 관련 국외 현황

1. 세계생산현황

□ 셀룰로오스계 섬유의 생산은 100년 전부터 시작하여 꾸준히 오늘날까지 생산되고 있으며, 다만 환경적 요인에 의해 생산 설비의 폐쇄로 인해 생산량이 감소하는 추세에 있음. 1996년 말에 Viscose S.F.의 생산량은 161만 톤이었고 1997년에 165만 톤으로 증가하였음. 세계에서 가장 큰 생산업체인 Austria Lenzing사는 1997년에 27만 톤을 생산하여 세계 생산량의 16.4%를 차지하고 있다. 비스코스 인견섬유 전반에 대한 세계생산량 중 필라멘트의 부문은 통상 20% 치지하는 것으로 예상되며, 생산기지는 주로 후진국가가 되고 있음.

표 5. 전체 레이온 S.F. 시장 : 세계 생산량(1990~1997)

년도	생산량(백만톤)
1990	1.89
1991	1.67
1992	1.63
1993	1.60
1994	1.65
1995	1.74
1996	1.61
1997	1.65

전체 레이온 생산량	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
물량(천톤)	2,360	2,381	2,423	2,379	2,325	2,216	2,115	2,100
금액(억불)	47	48	48	48	47	44	42	42

자료 : 생산량은 화섬편람자료, 금액은 fiber kg 당 2불 산정

□ 상기 표에서 보듯이 레이온섬유는 공장폐쇄에 따른 생산량 감소에도 불구하고 선호도가 높아 세계적 수요는 장섬유 63만톤, 단섬유 200만톤으로 꾸준히 유지 및

증대되고 있음. 이를 대체하는 Lyocell 단섬유의 경우 2001년도에 약 12만톤이 생산 되어 그 수요의 극히 일부를 충당하고 있으나, L℃ell 필라멘트는 선진 국가에서 연구단계에 있음. 따라서 Lyocell 장섬유가 개발되면 점진적으로 기존 비스코스 인견장섬유 63만톤 세계수요 부문을 Lyocell 인견 필라멘트로 대체될 것이 분명하다. 현재 Lyocell 인견 단섬유의 세계 생산형황은 아래 표와 같음.

표 6. Lyocell 단섬유 세계 생산현황

전체 Lyocell생산량	1993	1997	1998	1999	2001
물량(천톤)	18	30	109	117	119.5
금액(억불)	0.45	0.75	2.73	2.93	2.99

자료 : 생산량은 관련회사 제공자료, 금액은 fiber kg 당 2.5불 산정

2. 수요전망

□ 앞서 설명한 바와 같이 레이온 장섬유의 수요는 표 9의 비스코스 인견섬유의 양 20%에 해당되며, 금액기준으로는 훨씬 높은 비중을 차지하고 있음. 비스코스 장섬유연생산량은 약 62만 톤 이었으므로 이를 대체하는 막대한 수요가 존재하나 현재 Lyocell 필라멘트가 연구 단계에 있음. 상기 표 9의 레이온 장섬유 중에서 대부분의 수요를 차지하는 의류용 장섬유를 제외한 산업용 장섬유의 수요는 표 11에 기술하였는데, 산업용은 연 10만 톤 이하의 수요로서 의류용의 16%이하임을 알 수 있음. 그러므로 Lyocell 장섬유를 개발함에 있어 산업용보다는 의류용에 더 치중하여야 함을 알 수 있음.

표 7. 산업용 레이온 필라멘트의 연도별 세계 수요전망

국가생산량(천 톤)	1990	1995	2000	2005
미국	1	1	1	1
서유럽	50	39	41	35
중유럽	4	4	4	3.5
동유럽	10	9	6	6
중동	5	3	3	2.5
중국	15	3	2	2
인도	8	9	7	7
한국	2	2	1	1
일본	1	1	1	1
Total(천톤)	96	71	66	59

자료 : Pci Fibers & Raw materials, Jan. 2002

□ 또한 Lyocell 신소재 섬유의 세계 동향을 보면 다음과 같음.

○ 전체 Lyocell 시장의 전략분석Lyocell 섬유 공급사로서 Acordis(Courtaulds)와 Lenzing의 두 경쟁사가 있음. Lyocell이 cellulose 섬유라는 사실은 면섬유에 적용되는 대부분의 후처리 기술들이 Lyocell에도 사용될 수 있으며 같은 약품과 같은 염료를 사용함. 즉, Lyocell은 현재 개발되어 있는 다양한 공정들을 이용할 수 있다는 것을 암시함. Textile 공장의 성공은 Lyocell 직물의 성공적인 도입에 달려있으며 이는 대량생산이나 개인 디자인으로 의류를 생산하는 디자이너들에게 선전함으로써 촉진됨. 비록 지금까지의 중요한 목적은 패션분야이지만 Lyocell은 가정용 섬유제품에 사용되며 작업복이나 전문 복을 만드는 거칠고 딱딱한 직물에도 사용됨. 또한 이들 직물은 방염가공 같은 특별한 가공을 함. Lyocell 봉제사는 다른 cellulose사가 적용되는 분야에서 유용하게 사용되고 있음. 기술적인 제품 적용방법은 섬유 공급업자들에 의해 활발히 개발중이며 이러한 개발은 제품 제조공정에서 많은 경쟁자들을 늘리고 수요를 증대시키게 됨.

- Courtaulds는 1996-1997년도 보고서에서 Lyocell의 수요가 막강하였다고 기록하였으며 이는 그룹의 총수입 35억 달러에 크게 기여하였음. 1995-1996년도의 Lyocell 수입은 1억 달러에 달하였으며 이는 유럽의 전통적인 Viscose 생산량을 1996년도에 20% 감소시켰음. 그러나 1997-1998년에 Courtaulds는 마케팅비용의 증가와 더불어 Lyocell 판매에 뚜렷한 저하를 보여 그 해 그룹의 총수입이 35억 달러에서 32.6억 달러로 감소하였음.
- Lenzing은 비스코스 섬유의 리더이며 또한 Lenzing Lyocell을 소개하였음. Lyocell은 지극히 환경 친화적인 공정에 기초하며 Textile 사업의 새로운 분야의 시작을 예고하고 있다고 강조하였음. 또한 새로운 외관과 새로운 표면의 섬유 디자인 혁신에 큰 잠재력을 가지고 있다고 믿고 있음. 이러한 이유로 Lyocell은 주로 의류산업에 적용될 것이지만 가정용이나 기술적인 textile에서도 특색을 나타낼 수 있는 잠재력이 있음. Lenzing Lyocell은 1년 전부터 Internet에 올려져있으며(http:// www.Lyocell. co.at/Lyocell) home page에 대한 관심이 증가하고 있다고 말하였음. 현재 유럽인들이 가장 많이 접촉하고 있으며 미국이나 동아시아에서 관심을 보이고 있음. 또한 접촉한 회사의 리스트와 목적에 대한 막강한 자료가 있다. 기술적인 관심을 가진 사람에게는 기술자료집 "Lenzinger Berichte"를 공급해주며 이것은 Lyocell 자료만을 가지고 있지는 않지만 최근에는 주요한 주제가 되고 있음.
- 100% Lyocell 직물을 사용한 흥미로운 예 가 있음. 오스트리아 재봉사는 Lyocell을 이용하여 그리스도교 성직자가 입는 옷을 만들어 Eisenstadt의 오스트리아 주교가 입게 하였음. 또한 100% Lyocell로 만들어진 셔츠와 블라우스

의 염색직물은 파리에서 열린 1998 S/S Premiere Vision에서 선보였음.

- o 일본의 Asahi Chemical Industry Co.(브루셀에 NV Asahi Chemical Industry(Europe) SA라는 유럽 공장을 가지고 있음)는 Akzo-Nobel NV와 Courtaulds plc와 공동으로 일본에서 Lyocell filament와 yarn의 시장을 평가하였음.
- o 오스트리아의 Willy Hermann of Vorarlberg는 편직공정의 다양한 직물들 중에서 elastane 개질된 Lyocell을 생산하였음. 부드러운 flowing jersey류는 내의류와 숙녀용 스포츠웨어에 사용되며 이로서 내의류 분야에서 사용량이 증가할 것을 예측할 수 있음. 오스트리아의 Schoeller of Bregenz는 방적회사로서 Lyocell을 이용한 방적을 최근에 시작하였으며 주로 wool과의 혼방에 사용되고 있음. 스위스의 Christian Eschler은 현재 자수 직물에 Lyocell을 사용하고 있으며 이것은 란제리로 응용할 수 있는 중요한 현상임을 알 수 있음. 오스트리아의 Hefel Textil은 Hefel Textil Batist로 알려져 있는 침구류 분야에 완전히 새로운 직물을 개발함으로써 가정용 Textile 분야에서 Lenzing Lyocell을 사용하였음.

□ Lyocell 유럽시장분석

총수요는 전 세계 Lyocell의 유럽에서의 선적량을 추정한 것에 근거하고 있으며 추정된 선적량은 20,000톤임. 또한 전량이 Lyocell 직물로 제조된다면 1.5m 폭의 6,000만 meter의 직물이 될 것이며, 9,000만 meter의 정방형 직물이 될 것임. 하지만 실제 시장에서는 이보다 클 것이며 다양한 직물 형태로서 Lyocell의 혼합비율에 따라 달라짐.

Lyocell 제품 생산량의 30%를 차지하는 지역임을 알 수 있음. 이태리와 독일이 20%, 프랑스가 10%, 기타국가가 20%를 차지함. Lyocell 의류제품의 자세한 분포는 Textile 공정의 분포와는 많이 다름. 영국이 Lyocell 의류제품의 40%를 차지하고 이베리아와 독일이 각각 20%, 기타국가에서 20%를 차지함.

□ Lyocell 장섬유의 수요전망

비스코스 장섬유는 단섬유 보다 고가제품이므로 금액 면에서는 더 큰 비중을 차지함. 그러나 비스코스 장섬유의 공장이 점차 폐쇄되고 있는 추세이고 Lyocell 섬유의 물성이 비스코스 섬유보다 훨씬 우수하고 합성섬유의 물성에 필적하므로 상기 레이온 장섬유의 대체 및 합섬섬유의 부분대체가 될 것으로 전망됨.

표 8. Lyocell의 전체 시장 : 지역별 제조업체의 Lyocell 판매 비율

지역	판매량(%)
이베리아(스페인, 포루투칼)	30
독일	20
이태리	20
프랑스	10
기타	20
기타 : 오스트리아, 스위스, 그리스, 아일랜드, 벨기에, 네덜란드. 룩셈부르크, 스웨덴, 핀란드, 노르웨이, 덴마크, 영국	

표 9. Lyocell 전체 시장 : 지역별 Lyocell 의류판매의 비율(1998)

지역	의류판매량(%)
영국	40
이베리아	20
독일	20
기타	20
기타 : 프랑스, 오스트리아, 스위스, 그리스, 아일랜드, 벨기에, 네덜란드, 룩셈부르크, 스웨덴, 핀란드, 노르웨이, 덴마크	

3. 생산전망

Lyocell 장섬유의 생산량은 현재 외국에서도 개발이 진행 중에 있으므로 생산전망을 추산하기에는 어려운 사항이고 세계에서 선두주자인 Akzona 회사가 2005년 market 개발용으로 년산 1000톤 규모의 semi-work 공장가동을 시발로 계속적인 증설과 후발회사의 공장가동을 예상하면 2010에는 적어도 15만 톤 규모가 될 것으로 추정됨.

그러나 기존 시장인 레이온 장섬유의 경우 2002년 일본에서 줄론(레이온의 고급제품) 공장이 폐쇄되었고 최근 오스트리아 렌징 사의 모달(역시 레이온 고급제품)의 증설 계획이 공해산업이라는 단점으로 본국으로부터 허가를 얻지 못하는 등 계속적으로 생산설비의 감축이 불가피한 사항임. 이상의 시황분석을 통해서 예상되는 Lyocell 장섬유의 세계시장 생산전망은 다음과 같고, 생산전량이 소비되어 공급보다 수요가 tight할 것이 분명하고(단섬유에서 나타나고 있음) 세계 수급 전망은 아래 표와 같다.

표 10. 연도별 Lyocell 장섬유 세계 생산전망

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
물량(천톤)	-	-	1.0	10	50	100	100	150
금액(억불)	-	-	0.06	0.6	3.0	6.0	6.0	9.0

Lyocell 장섬유: 추정$6000/ton(ref, 벰베르그 $10,000/ton)

제3절. 셀룰로오스 섬유 시장 동향

1. 국내 수급동향 분석

□ 비스코스 인견섬유

1991년까지 국내 수요의 약 10%를 충당하던 원진레이온의 비스코스 장섬유가 생산 중단된 후, 전량 수입하고 있음.

□ Lyocell 단섬유 생산 실적

표 11. 연도별 국내 생산실적

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
물량(톤)	-	-	-	-	-	-	-	2500
금액(억불)	-	-	-	-	-	-	-	0.063

자료 : 한일 합섬

2. 국내 Lyocell 인견섬유산업 수급현황

□ 비스코스 인견 수급현황

○ 국내 재생섬유의 최근 6년간 수출입 변화 추이를 살펴보면 총수입은 92년의 10만 톤에서 97년 16~18만 톤으로 약 50%정도 증가하였는데 이는 주로 원료 및 방적사가 20~50%, 50~100% 가량 수입이 증가했기 때문임. 이에 따라 국내에서 가공한 편직물 및 의류의 수출 비중도 40% 이상 증가하여 수입증가에 따른 수출 증가로 나타났다. 97년 기준 재생섬유의 수입량, 수입액은 약 15만 톤, 6.7억$이고 수출도 8.5만 톤, 8억$에 이르렀음.

○ 전 세계 비스코스 인견의 시장이 감소 추세에 있음에도 불구하고 국내 시장은 수입과 동시에 수출도 증가세를 유지하고 있는데 이는 국내 재생 셀룰로오스

섬유 가공 기술이 우수하고 섬유산업의 고부가가치화에 따른 경쟁력이 살아 있음을 의미함.

○ 비스코스 인견은 원진 레이온의 생산 설비가 폐쇄된 93년 이후 국내산이 전무한 소재로서 원면, 방적사, 편직물 형태로 수입되고 있으며 대부분이 국내에서 완제품으로 가공되어 편직물, 의류형태로 수출되고 나머지는 내수에 사용됨. 비스코스 인견의 가공 단계별 수출입 현황을 보면 95년의 fiber, 방적사, 편직물 수입량비가 4.5:1:4.5인 것이 98년엔 6:1:3의 비율로 변화한 것으로 나타났음. 이는 전체 비스코스 인견의 총 공급량이 15만 톤에서 10만 톤으로 30% 이상 감소하였으나 원료인 fiber의 감소는 약 10% 감소한 6만 톤을 유지한 반면 완제품에 가까운 편직물이 약 7만 톤에서 3만 톤으로 급격히 감소했기 때문임. 그러나 이 기간 동안 수출은 6.3~8.8만 톤 정도로 이중 편직물의 수출비중이 85% 이상을 꾸준히 유지하고 있음.

○ 96년도 기준으로 원면, 방적사, 편직물은 수입되어 국내 면방업체에서 가공 단계 별로 제품화되어 편직물과 의류로 각각 90%, 6%의 비율로 수출되었음. 따라서 국내에서 비스코스 레이온 생산이 전무하기 때문에 대체 가능한 소재가 생산된다면 매년 10~15만 톤의 수입, 6~8만 톤의 수출의 상당 부분을 대체 할 수 있을 것으로 판단됨.

□ Lyocell 단섬유 수급현황

○ Lyocell 원면은 국내도입 초기부터 1.5D 원면을 사용한 면방공정 위주로 개발이 진행되었다. 특히 일본에서 오모리 기획에 의해 주도된 Tencel회의 이후 활발한 제품개발 및 면방적, 염 가공 기술을 토대로 하여 Peach-skin 직물개발에 주력하였음. 국내에서는 스프링코트에 의해 면방업체를 중심으로 Lyocell 원면이 공급 되었으며 95년~97년 사이의 공급물량은 표 18과 같다. 동국, 대농, 방림 및 전방을 중심으로 시장이 형성되었으며 시장상황에 따라 업체별, 연도별 사용량의 변화가 크게 나타나고 있음.

○ 또한 98년도부터 Lenzing Lyocell이 도입되기 시작하였으며 업체별 사용량은 정확히 알 수 없지만 Lyocell 섬유의 총 수입량이 98년 970ton, 99년 3,291ton, 2000년 3,806ton이었음. 2000년도 업체별 사용량의 순위는 대농/동국/방림/동일/전방/갑을/경방/삼일/새한/충방/백산 순이었으며 앞의 4개사 이외에는 매우 작은 양을 test용으로 사용한 것으로 파악되고 있음. 최근 2년간 면방업체들의 Tencel 및 Lenzing Lyocell의 사용현황 및 제품생산 현황은 아래 표와 같음. 여전히 대농, 동국, 방림의 Tencel 사용량이 많으며 자체적으로 방적 및 염 가공 기술을 확보하여 시장을 주도하고 있음. 또한 일신, 삼일, 경방 등에서도 제품개발을 시

도하였으나 아직까지 기술개발을 완료하지 못한 상황임.

○ Lenzing Lyocell은 동일방적의 편직물이 좋은 반응을 얻고 있으며 최근 Tencel과 차별화된 품질을 내세운 Lenzing사의 적극적인 판매 전략으로 여러 면에서 방업체들이 적극적으로 제품개발을 시도하고 있음.

○ 한편 국내 Lyocell 시장은 95년 도입 이래 내수 시장은 답보상태에 있으며 거의 대부분의 제품이 원료상태에서 수입되어 원사 및 직물, 편물 상태로 유럽 및 미주지역으로 수출되고 있어 Local을 제외한 순수 내수 시장은 전체 원면 수입량의 4%미만으로 추정되고 있음. 또한 아직은 직물류가 대부분을 차지하며 최근 non-fibril 제품을 이용한 편물의 시장이 급속히 확대되고 있음.

표 12. 최근 국내 면방업체별 Lyocell 사용 및 제품생산 현황

구 분		대 농	동국	방림	경방	일신	동일	삼일
사용원면		Tencel	Tencel	Tencel	Lyocell	Tencel/Lyocell	Lyocell	Tencel
사용량 (년/월 TON)	00년	1200	1000	1000	30	40	380	80
	01년	840	600	600	30	40	380	20
NOR./N.F		90/10	50/50	100/0	0/100	100/0	100/0	100/0
자체가공공장		직물	직물	직물	없음	편직물	편직물	
영업형태 (수출/내수)		100/0	70/30	100/0	0/100	100/0	100/0	
제품판매형태		가공지,실	가공지, 생지, 실	가공지	Y-직물	가공지	실, 가공지	

표 13. 국내 Lyocell 직물 및 편물 생산비중

구 분	비 중(%)	비 고
직물	88	여성용 정장, 남성용 셔츠류, 캐주얼복 등
편물	12	

○ Lyocell 섬유를 이용한 wool 및 아크릴 혼방제품은 1995년 안양모방이 최초로 개발한바 있으나 당시에는 Lyocell 섬유가 고가인 점과 소재에 대한 홍보부족으로 시장을 형성하지 못하였고, 99년에는 서한모방에서 개발하였으나 기술개발의 어려움으로 큰 성과를 얻지 못하여 소모관련 Lyocell 제품의 수출 및 내수시장은

KAERI

전무한 상태임. 최근에는 경남모직에서 Lyocell /wool 제품개발에 참여하고 있으며 제품개발이 완료되면 매우 부가가치가 높은 아이템이 될 것으로 예상됨.

○ Lyocell 직물 및 편물은 대규모의 방적업체뿐만 아니라 중소 염가공 업체를 통하여 활발히 제품개발을 하고 있으며 기술력이 있는 업체를 중심으로 시장이 형성되어 고부가가치의 제품을 수출하고 있음.

○ 더욱이 국내에서도 Lyocell 의류를 개발하여 상품화한 브랜드들이 많으며 Tencel의 경우 Guess, Club Monaco, Marks & Spencer, 지방시, 로가디스, 입셍로랑, 코모도, LG 패션 벤츄라, 와코루등이 있고 Lenzing Lyocell의 동일레운에서 상품화 된 것으로 조사되고 있음.

○ 한편 1996년도에는 부직포 업체인 한올에서 Tencel을 이용한 부직포 제품 개발을 시도하였으나 기술개발의 난점으로 중도 포기하였으며, 최근 부직포 업체인 대우, 백산섬유 등에서 Viscose rayon을 대체할 Lyocell 부직포 제품을 개발하여 환경규제가 심한 유럽 및 미주시장을 목표로 재활용 가능한 wiper 및 의료용 제품을 개발 중에 있음.

□ Lyocell 제품 및 재생 셀룰로오스 섬유 제품 수출실적

국내에서 Lyocell 제품의 후 가공 기술의 축적과 함께 Lyocell 제품 및 재생 셀룰로오스 섬유제품수출실적은 다음과 같음.

표 14. 연도별 Lyocell 제품 및 재생 셀룰로오스 섬유 제품 수출현황 〉

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
물량(단위)	2,397	2,256	1,995	1,675	1,590	1,786	1,383	1,185
금액(억불)	282,439	339,863	325,914	12,890	27,993	14,096	11,068	9,820

자료 : 한국무역협회

제3장

연구목표 달성도

KAERI


KAERI

3 연구목표 달성도

1. 연구개발의 최종 목표

폐목재 및 식물자원을 화학적 처리방볍이 아닌 전자선을 이용하여 친환경적 방법으로 고부가가치 소재인 펄프 및 셀룰로오스 섬유로 전환시켜 재활용함으로써 수요기업의 새로운 시장을 창출하여 기업발전 및 고용창출을 통한 창조경제 생태계 조성에 기여함

2. 연차별 연구개발 목표 및 내용

구분	연구개발목표	연구개발내용	연구범위
1차 년도	○ 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 에너지 절감효과를 평가하고 최적의 조건을 확보함 - 분쇄 에너지 20%이상 감소	- 전자선 이용 조분쇄시 총 전력 소비량 측정 - 전자선 이용 미분쇄시 총 전력 측정	-목재의 조사선량(50~200kGy)에 따른 조분쇄 및 미분쇄시 총 전력 소비량(W)을 측정
	○ 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정에 미치는 영향을 평가함 - 기존의 화학적 증해 대비 사용량 비율 40% 이내로 절감	- 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따라 알칼리 전처리 시 화학물질 사용 감소량 평가 - 전자선 조사에 따른 표백 공정 후 셀룰로오스 특성 평가 - 전자선 및 첨가제에 따른 셀룰로오스 추출 효과 측정	- 케나프를 이용한 알칼리 전처리 조건 최적화 연구 - 전자선 조사량 및 알칼리 용액의 농도 변화에 따른 전처리 효과 분석 - 케나프의 방사선 및 알칼리전처리 후 Tappi Standard를 셀룰로오스 성분 분석 - 폐목재 이용 알칼리 및 표백공정을 통한 전자선 조사 영향 연구 - 전자선 이용 표백공정 조건 완화를 위한 금속염 첨가제 영향 평가
	○ 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 방사용액 특성을 평가하고 섬유화 공정을 연구함	- 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄프 방사요액 특성 평가 - 방사용매의 이방성 특성	- Solid dope 제조 및 셀룰로오스 구조 분석 - 방사용액의 정산전단 및 동적전단 점도에 의한

	- 섬유인장강도: 2.5g/d	평가 - 셀룰로오스 용액의 유변학적 특성 평가	mesophase 특성 연구 - 용액 특성에 따른 섬유의 물성 변화 연구

2차 년도	○ 전자선 조사에 따른 목재칩 분쇄공정의 pilot scale 실증 - 에너지 절감효과 : 20% 이상	-전자선 조사 후(50-200kGy) 한솔홈데코, 무림 P&P에서 분쇄 에너지 측정 - 목분 분쇄시 전력비용 38% 절감 - 셀룰로오스 펄프 분쇄시 전력비용 31% 절감	- Pilot scale에서 톤단위 처리를 통해 분쇄 공정에 소모되는 에너지 절감효과 확인
	○ 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정 최적화 및 물성 평가 -셀룰로오스 재생률 50%이상	- 전자선 조사가 표백공정에 미치는 영향 평가 - 다양한 알칼리 금속염의 첨가를 통한 셀룰로오스 재생률 50%이상 향상 조건 확립	- 전자선 조사량에 따른 펄핑 조건 최적화 - 첨가제를 통 셀룰로오스 수율 향상
	○ 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 섬유화 공정 최적화 및 물성 평가 - 섬유 인장강도 : 3.5g/d 이상	- 분자량 제어 및 섬유화 공정최적화를 통한 인장강도 향상 조건 확립	- 섬유 수세 및 잔류용매 제거 시스템 개발 - 방사 공정변수 확립 및 물성 개선

KAERI

3. 계획대비 달성도

목 표	달 성 도(%)	내 용
목재 분쇄시 에너지 절감효과 20% 달성	100%	• 방사선 기술을 이용하여 분쇄시 에너지 소모량을 감소 - 목재에 다양한 전자선 조사량을 통해 에너지를 절감할 수 있음을 확인 - 원료목재의 크기에 따라 조분쇄 및 미분쇄 동시에 실시하여 각각의 전력소비량을 측정 - 200kGy로 전자선이 조사된 목재는 조분쇄시 30% 절감효과, 미분쇄시에는 21% 전력소비량 감소
펄핑 공정시 기존 화학 증해 대비 화학물질 사용량 40% 절감	100%	• 분쇄후 펄핑공정의 제 1 단계인 알칼리 수용액 전처리공정에서 화학물질 사용량을 기존 16%에서 알칼리 수용액으로 2% 수준으로 절감. • 제 2 단계인 표백과정을 방사선과 첨가제 개발 연구를 통해서 반응시간과 아염소산나트륨 사용량을 40% 절감
폐목재기반 셀룰로오스 섬유 최종 목표 인장강도 3.5d/g 확보	100%	• 목재로부터 얻은 셀룰로오스를 사용하여 12 wt%의 방사용액을 제조함. 이를 Φ0.3 mm 노즐을 사용하여 셀룰로오스 섬유를 제조하였으며 섬유의 인장강도는 3.5d/g 확보.
전자선 조사에 따른 목재칩 pilot scale 실증을 통한 에너지 절감 효과 20% 이상 달성	100%	• 목재칩을 전자선 조사 후(200kGy) Pilot scale (ton 단위) (한솔홈데코) 분쇄 공정에 소모되는 에너지 절감효과 30% 이상. • 전자선 조사 후 (200kGy) 셀룰로오스 펄프 분쇄공정을 통해 나노셀룰로오스 피브릴 제조시(무림 P&P)전력비용 31% 절감.
전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펑핑 공정 최적화 및 물성 평가를 통해 셀룰로오스 재생률 50% 이상 달성	100%	• 전자선 조사와 알칼리 금속염 첨가를 통해 표백공정시 셀룰로오스 재생률 53% 달성.

KAERI


KAERI

제4장

연구수행 내용 및 결과

제1절 방사선 이용 분쇄 에너지 절감 연구

제2절 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정 연구

제3절 전자선 조사에 따른 분쇄공정의 pilot scale 실증 연구

제4절 전자선이용 목분 활용 연구

제5절 나노셀룰로오스 적용 연구

제6절 폐목재 및 식물자원을 이용한 섬유화 기술개발

제7절 폐목재 및 식물자원 응용 연구

제8절 셀룰로오스 섬유화에 적합한 방사용액 최적화 연구

KAERI


KAERI

제1절. 방사선 이용 분쇄 공정 에너지 절감 연구

1. 전자선 조사를 통한 분쇄 에너지 절감

현재 펄프산업은 80% 이상 수입에 의존하고 있고, 에너지 다소비 산업으로 전력비와 원료비가 제조원가의 12%를 차지하고 있다. 이에 국산화 및 에너지 절감화가 절실한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 방사선 조사를 기반으로 하여 폐목재의 물리적 성질을 변형함으로서 방사선에 의해 분쇄 시 에너지 절감하는 기술을 개발하고자 하였다.

가) 전자선 조사에 따라 소요되는 전력량 실험 방법

○ 재료의 준비

전자선 조사를 통한 분쇄 에너지 절감 실험을 위하여 ㈜한솔홈데코로부터 폐목재(목재칩형, 분말형)를 공급받아 사용하였다. 다양한 크기를 가진 목재로부터 sieve를 통해서 일정한 크기(50mesh, 100mesh, 200mesh, 300 mesh)로 각각 분리하였다. 50mesh 크기의 목재에 각각 0, 50, 100, 200 kGy로 전자선을 조사하여 분쇄 공정시 전자선효과를 측정하기 위해서 목재샘플을 준비하였다. 이때 전자선 조사는 전자선 가속기(EB tech co., Korea)를 사용하였고(그림 15), 조사 조건은 아래 표 1과 같다.



그림 15. 전자선 조사 설비

표 15. 전자선 조사 조건

항목	설정값
Acceleration voltage	2.5 MeV
Beam current	25 mA
Dose rate	25 kGy

○ 분쇄 공정

전자선 조사가 분쇄시 미치는 영향을 평가하기 위하여 그림 16에서와 같이 조분쇄기와 미분쇄기에 전력수요량을 측정할 수 있는 프로그램을 연결하여 수행하였다. 조분쇄기 작동조건은 펌프용량이 2마력으로, 분쇄 RPM을 3000으로 고정하고, 전자선이 조사된 각각의 사용 시료량은 400g으로 건식 분쇄방법으로 분쇄시간은 2분 30초로 고정하여 진행하였다. 미분쇄 조건은 조분쇄로 분쇄된 샘플에서 10~30 um 크기의 목재분말을 이용하여 RPM을 1000으로 고정하고, 5분동안 분쇄할 때 적산된 전류값을 측정하였다.

1) 조분쇄 장치



2) 미분쇄 장치



그림 16. 조분쇄 및 미분쇄 실험장치

나) 전자선 조사량에 따른 소요 전력량 측정 결과

○ 조분쇄 과정

그림 17에서 볼 수 있듯이 전자선 조사량이 증가할수록 소요되는 총 전력량이 감수하는 것을 알 수 있다. 전자선이 조사되지 않은 목재의 경우에는 대략 11,000W의 전력소비량이 필요하였고, 100kGy에서는 대략 조사되지 않은 샘플의 84.6% 전력소비량으로 감소됨을 알 수 있었다. 최종 200kGy로 조사된 샘플의 경우에는 총전력소비량이 대략 7500W로 전자선이 조사되지 않은 샘플 대비 68.5%의 전력소비량으로도 동등한 분쇄과정을 수행할 수 있다. 결과적으로 최종 연구목표인 분쇄에너지 20% 절감이상의 효율(30%)을 보여줌을 알 수 있었다.

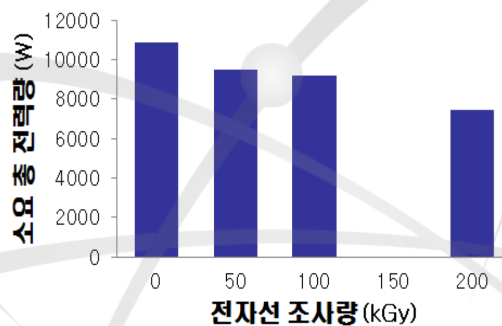


그림 17. 조분쇄를 통한 전자선 조사량에 따른 총 소요 전력량

○ 미분쇄 과정

조분쇄 과정에서 예상할 수 있듯이 미분쇄 과정시에도 전자선 조사량에 따라서 분쇄시 소요되는 에너지가 감소함을 알 수 있었다. 200kGy의 전자선이 조사된 샘플의 경우에 전자선이 조사되지 않은 샘플대비 79%의 총전력량이 소요되었다. 이는 전자선 조사를 통해 21%정도의 에너지를 절감할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다(그림 18).

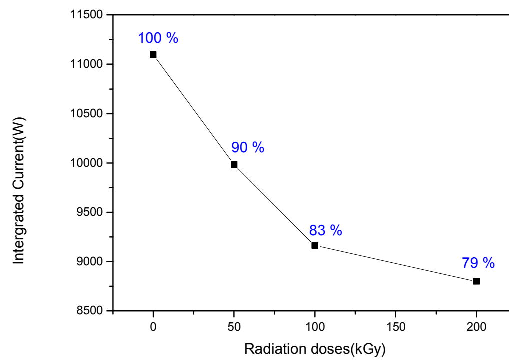


그림 18. 미분쇄를 통한 전자선 조사량에 따른 총 소요전력량

제2절 전자선 조사 및 분쇄 정도에 따른 펄핑 공정 연구

1. 염기성 수용액과 전자선을 통한 전처리 공정 개발

현재 목재 및 식물자원으로부터 셀룰로오스를 추출하는 과정에서 다량의 화학물질이 사용되고 있다. 구체적으로 전처리 과정에서 16%이상의 알칼리 수용액(NaOH/H2O)을 사용하여 고온반응을 통해 리그닌 및 불순물을 제거하고, 또한 산화제와 산을 이용하여 표백과정을 통해서 고순도의 셀룰로오스를 제조하는 등 복잡한 처리조건이 필요하다. 현재 우리나라 펄프산업은 80% 이상 수입에 의존하고 있고, 에너지 다소비 산업으로 셀룰로오스를 추출할 때 좀 더 친환경적이고 효율적인 기술이 요구되고 있는 실정이다.

가) 방사선이용 목재 전처리 공정 기술 개발

○ 케나프를 이용한 전처리 조건 최적화 연구

그림 19에서 보여주는 것처럼 분쇄기를 이용하여 분쇄하였고 입자 분리기를 사용하여 케냐프 코어 150~300 um 크기의 분말을 얻은 후 0, 50, 100, 150, 200kGy 전자선 조사를 하여 다양한 알칼리수용액 농도로 반응을 수행하였다. 반응 조건은 케나프 10g을 각각 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 알칼리 수용액 200mL에 넣고 100℃에서 1시간동안 증해하였고, 증해 후 필터 과정을 통해 증류수로 불순물을 세척하여 제거하였다. 최종적으로 필터를 한 후 공기 중에서 말린 고체 물질의 질량을 측정하여 알칼리 수용액 농도에 따른 질량변화를 관찰하였다.


분쇄기


입자 분리기



염색기

그림 19. 분쇄기, 입자 분리기, 염색기(반응기)를 통한 알칼리 처리

○ 전자선 및 알칼리 수용액의 변화에 따른 전처리 효과 결과

그림 20과 그림 21은 각각 알칼리 수용액 농도에 따른 케냐프 무게 변화를 측정한 결과이다. 예상한 대로 알칼리 수용액의 농도가 증가할수록 전처리 효과가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 전자선이 조사되지 않은 경우에는 10% 알칼리수용액 처리를 했을 경우와 25kGy에서 50kGy 전자선 조사된 샘플의 2~4% 알칼리수용액 처리를 했을 경우와 비교했을 때 거의 동일한 전처리 효과를 가지는 것을 알 수 있었다. 즉 전자선 조사를 통해서 동일한 전처리 효과를 갖는데 필요한 알칼리 수용액의 농도를 현저히 감소시킬 수 있음을 확인하였다(그림 20, 0kGy, 10% NaOH 수용액 vs 25~50kGy, 2~4% NaOH

수용액). 또한 전자선 조사량이 증가하면 할수록 모든 농도의 알칼리 수용액에서 전처리 효과가 증가함을 알 수 있었다(그림 21). 그러나 전자선 조사량 150kGy이상에서는 전처리 후 무게가 50%이하로 감소하여 최종 50% 이상의 셀룰로오스 수율을 기대하기 어려우므로 전자선 조사량의 최적화 연구가 필요함을 알 수 있었다.

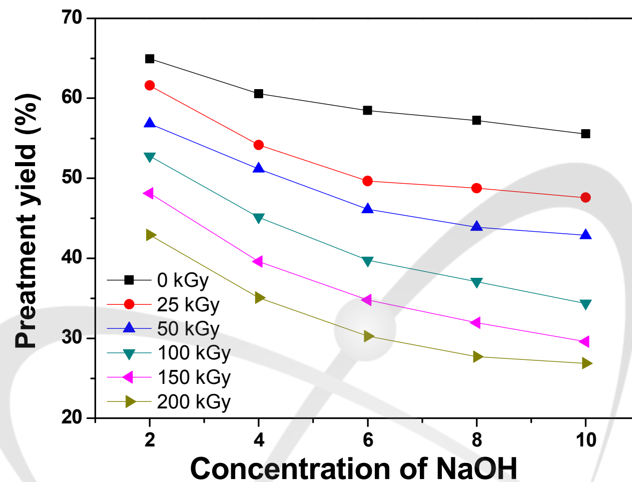


그림 20. 알칼리 수용액 농도에 따른 케냐프 무게 변화

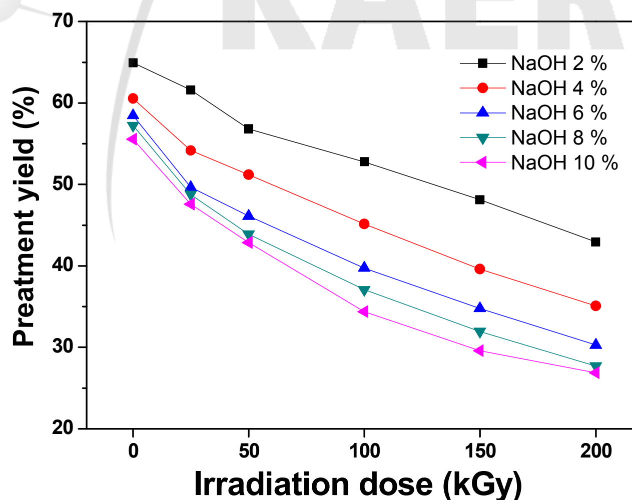


그림 21. 전자선 조사량에 따른 케냐프 무게 변화

KAERI

나) 케나프의 방사선 및 알칼리 전처리 후 셀룰로오스 성분 분석

○ 셀룰로오스 성분 분석 방법(TAPPI standard)

알칼리 전처리 효과를 정량적으로 확인할 수 있는 방법은 전처리 후 존재하는 셀룰로오스의 함량을 측정하는 것이다. 전처리의 주된 목적인 탈리그닌화 정도를 확인할 수 있으며 동시에 셀룰로오스 함량 분석을 통해서 전처리의 최적조건을 확인할 수 있기 때문이다. 대표적으로 이용되고 있는 셀룰로오스 성분 분석 방법은 표 16에서 보여주는 물질들을 이용하여 셀룰로오스의 함량을 확인할 수 있는 Tappi standard 반응 조건이다. 전처리한 케나프 0.5g에 아염소산나트륨(NaClO2) 0.2g, 아세트산(CH3COOH) 40 uL, 증류수 30 uL를 넣고 75℃에서 1시간 반응한 후 위의 동등한 양의 아염소산나트륨과 아세트산을 각각 주입하는 방식으로 총 7시간동안 반응시킨다. 반응 후 용액을 필터하여 제거한 후 증류수로 수회 세척하고 말린 후 무게를 측정한다. 이런 과정을 통해, 셀룰로오스를 제외한 리그닌 등 모든 불순물이 제거되는 원리를 이용하여 남아있는 셀룰로오스의 함량을 분석하는 것이다.

표 16. 셀룰로오스 성분 분석을 위한 화학물질

재료	함량
전처리한 케나프	0.5 g
$NaClO_2$	0.2 g x 7(총 1.4g)
Acetic acid	40 μL x 7(총 280 μL)
H_2O	30 mL

○ 전처리 효과 분석을 위한 셀룰로오스 성분 분석 결과

위의 전처리 효과 최적화 실험을 통해서 얻은 알칼리 용액의 농도(2-4%)조건에서 수행한 전처리 후 물질을 바탕으로 Tappi standard 분석방법을 이용하여 전자선 조건별로 셀룰로오스 함량을 분석하였다. 그림 22에서 보면 알칼리 용액 2-4%에 조건에서는 전자선 효과가 두드러지지 않음을 알 수 있었다. 이는 2-4%의 알칼리 수용액이 전처리효과에 있어서 최소한의 농도조건임을 추측할 수 있다. 또한 위의 Tappi standard 조건으로 셀룰로오스를 제외한 리그닌 등 불순물을 제거하는데 한계가 있음을 알 수 있었다. 이는 셀룰로오스를 추출하는데 전자선 조사 효과를 정량적으로 분석하는데 한계가 있어 추가적으로 불순물을 제거하는 실험을 통하여 셀룰로오스의 순도를 측정하여 전자선 조사 영향을 살펴보았다. 그림 23을 통해서 알 수 있듯이 Tappi standard 방법에서 제거되지 않은 불순물을 추가적으로 제거한 후 셀룰로오스의 순도를 측정하였을 때 전자선 조사량이 증가할수록 셀룰로오스의 순도가 증가함을 알 수 있었다. 이와 같이 2~4% 알칼리 수용액 최소 전처리 조건으로도 전자선 조사를 통해서 고순도의 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 확인하였다.

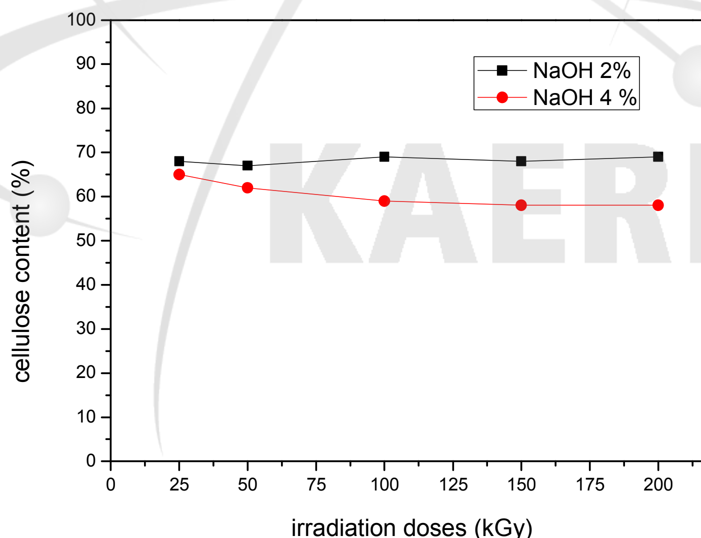


그림 22. 전자선 조사량에 따른 셀룰로오스 함량

KAERI

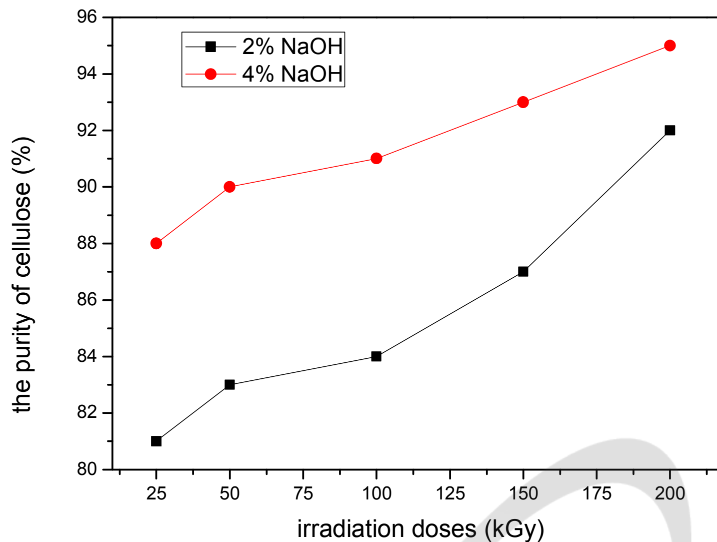


그림 23. 전자선 조사량에 따른 셀룰로오스 순도 측정

다양한 전처리 조건과 Tappi standard를 통해 얻어지는 물질을 정성적으로 분석하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 사용하였다(그림 24). 리그닌에 존재하는 카르보닐 그룹(1735 cm-1)과 아릴그룹(1236 cm-1), 그리고 아로메틱 링의 C-O 스트레칭(1591 cm-1)은 FT-IR 스펙트럼을 통해 뚜렷하게 확인할 수 있는데, 그림 24에서 보는 것처럼 원물질인 케나프에는 리그닌이 다량으로 존재함을 알 수 있다. 전자선 조사 없이 10% 알칼리수용액으로 전처리하였을 때 리그닌의 카르보닐그룹이 거의 사라지는 것을 알 수 있다. 그러나 아릴그룹 peak이 여전히 일부 남아있는 것으로 볼 때 전처리후에도 리그닌등 불순물이 존재함을 알 수 있다. 여기서 주목할 만한 것은 50kGy 전자선 조사 후 4% 알칼리용액으로 쿠킹하였을 때, 10%알칼리 수용액으로 쿠킹한 것과 대동한 효과를 볼 수 있다는 것이었다. 또한 전자선 조사를 200kGy로 증가시켜 4% 알칼리용액으로 쿠킹하였을 때도 여전히 리그닌이 일부 존재함을 알 수 있지만 Tappi standard를 이용하여 표백한 후에는 순수한 셀룰로오스만을 얻을 수 있음을 확인하였다. 결과적으로 전자선과 4%내의 알칼리 수용액 전처리만으로도 충분히 탈리그닌화를 이룰 수 있다는 것을 알게 되었고, 이는 본 연구 계획 목표에 부합할 수 있다는 결론을 가지게 되었다.

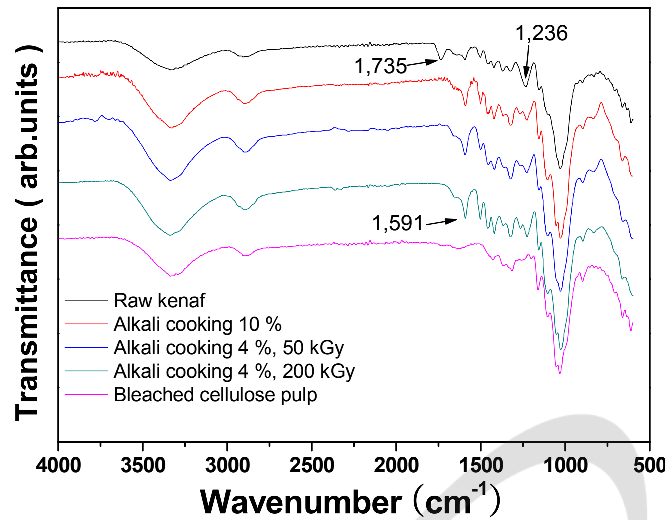


그림 24. FT-IR 분석 데이타

2. 폐목재 이용 알칼리 및 표백공정을 통한 전자선 조사영향 연구

○ 폐목재의 전처리 후 표백과정 실시

위에서 케나프를 이용한 알칼리 수용액 전처리 최적화 조건을 바탕으로 폐목재를 이용하여 최종 표백공정까지 진행한 후 순수한 셀룰로오스를 얻는 실험을 진행하였다. 전처리 최적조건인 알칼리 수용액 2% 및 4%로 고정하고, 전자선 조사영향을 최대화하기 위하여 반응조건을 100℃에서 60℃로 완화시켰다. 이는 반응온도 조건을 훨씬 완화시켜서 전자선 조사만으로도 셀룰로오스를 추출하는데 효과를 확연하게 보기 위함이다. 또한 통상적으로 전처리 후 표백공정을 통해서 펄프를 생산하므로, 최종 표백공정을 통해서 전자선 조사 영향을 확인하였다. 이때 표백공정 반응조건은 표 17에서와 같이 실행하였다.

표 17. 표백공정을 실시하기 위한 물질

재료	함량
2, 4% 알칼리 수용액으로 전처리한 폐목재	1.0 g
$NaClO_2$	2.0 g
Acetic acid	400 μL
H_2O	30 mL

구체적으로 2, 4% 알칼리 수용액으로 전처리한 폐목재를 가지고 아염소산나트륨과, 아세트산, 그리고 증류수 용액에 분산한 후 75℃에서 5시간동안 반응을 진행하였다. 반응 후 필터를 통해 불순물이 포함된 용액을 제거하고 증류수로 충분히 세척한 후 샘플을 공기중에 말린 후 질량을 분석하였다.

○ 폐목재의 전처리 및 표백공정에 따른 셀룰로오스의 함량 및 수율 분석 결과 전처리 최적조건인 2-4% 알칼리 수용액 처리중에서 2% 알칼리 수용액으로 동일하게 각각의 전사선 조사량으로 처리된 폐목재를 쿠킹하고, 그 후 표백공정을 실시한 후 최종수율을 계산하였고, 얻은 셀룰로오스계 물질을 Tappi standard 표백방법을 통해 셀룰로오스 함량을 분석하였다. 위의 최종수율과 셀룰로오스 함량을 통해서 전처리와 표백과정을 통해 얻어진 순수 셀룰로오스의 수율을 계산하였다(전처리 및 표백후 수율 x 셀룰로오스 함량). 그의 결과는 표 18에 나타내었다.

표 18. 전처리 및 표백공정을 통한 셀룰로오스 함량 및 최종 셀룰로오스 수율

조사량 (kGy)	전처리 수율 (%)	표백수율 (%)	최종수율 (%)	셀룰로오스 함량 (%)	최종 셀룰로오스 수율 (%)
Non-irradiated 2% NaOH	92.253	61.612	56.839	83	47
50 kGy, 2% NaOH	90.501	62.996	57.012	83	47
100 kGy, 2% NaOH	88.145	62.831	55.382	84	46
200 kGy, 2% NaOH	85.189	60.277	51.349	94	48
Non-irradiated 10% NaOH	90.125	58.454	52.681	85	45

전자선이 조사되지 않은 경우에는 전처리나 표백수율 및 최종수율이 전자선이 조사된 경우에 비해서 대략적으로 높지만, 위의 표에서 알 수 있듯이 셀룰로오스의 함량은 83%로 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. 반면 전자선 조사량이 증가할수록 전처리 공정에서 효과가 커지면서 셀룰로오스 함량이 200kGy 조사량에서 94%(그림 25)로 급격히 증가함을 알 수 있었다. 이는 전자선 조사 효과로써, 전처리나 표백 공정을 수반할 때 셀룰로오스계 목재 물질에서 대다수를 차지하는 리그닌과 셀룰로오스와 얽혀 있는 구조에서 리그닌 구조를 절단하고, 두 물질사이의 물리적 상호작용을 약하게 하여 쉽게 분리될 수 있도록 하는 메카니즘이다. 200kGy조사한 샘플에서 상대적으로 탈리그닌화 효과가 커서 전처리 후 수율이 낮지만 리그닌을 선택적, 집중적으로 제거함으로써 셀룰로오스 함량이 커지는 효과로 총 셀룰로오스의 수율은 48%로 높게 제조되었다. 위 실험에서 사용된 폐목재의 셀룰로오스 함량은 55%(본 연구에서 같은 조건으로 얻어진 실험 결과)로써 최종 셀룰로오스 수율은 51%(48/55x 100)였다. 위의 결과는 전자선이 조사되지 않고 10% 알칼리수용액으로 전처리한 샘플과 비교하여 200kGy 전자선조사가 선행된 후 2% 알칼리수용액 만으로 전처리한 경우가 더 높은 셀룰로오스 순도로 더 많은 셀룰로오스를 추출할 수 있음을 확인하였다(그림 25, 84% vs 94%, 45% vs 48%).

KAERI

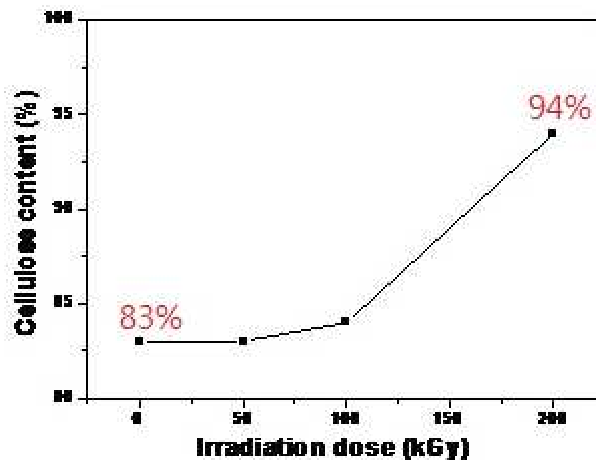


그림 25. 전자선 조사에 따른 셀룰로오스의 순도 측정

3. 금속염 이용 표백공정 조건 완화를 통해 고순도 셀룰로오스 제조기술 연구

○ 표백과정에서 금속염(LiCl) 첨가 실험

추출된 셀룰로오스의 순도를 향상시키기 위하여 전처리 후 표백공정시 금속염 LiCl을 첨가하였다. 기존 표백 과정에서 사용되는 조건에서 아세트산 대비 1당량 및 2당량의 금속염을 첨가하였고 75℃ 반응온도에서 반응시간을 2시간(기존 5시간 반응)으로 줄여 반응하였다(표 19).

KAERI

표 19. 금속염이 첨가된 표백공정

재료	함량
2% 알칼리 수용액으로 전처리한 폐목재	1.0 g
$NaClO_2$	2.0 g
Acetic acid	400 μL
LiCl(아세트산대비 1equiv, 2equiv)	8, 16 g
H_2O	30 mL

○ 표백과정에서 금속염(LiCl) 첨가를 통한 실험 결과

전자선이 조사 후 알칼리용액으로 전처리된 폐목재 물질에 표백공정시 금속염을 첨가하였을 때 효과를 표 20에 나타내었다. 아래 표에서 알 수 있듯이 200kGy로 조사된 폐목재로 2% 알칼리 수용액 전처리 후 75℃에서 2시간 반응시켰을 때 얻어진 셀룰로오스의 순도는 89%였다. 전자선이 조사되지 않고 얻은 결과(83%)에 비하면 상대적으로 셀룰로오스의 순도가 증가되었지만, 여전히 순도가 낮은 단점을 보였다. 이의 단점을 보완하기 위하여 금속염 첨가제를 아세트산 대비 1당량, 2당량, 3당량으로 조건을 변화시켜 반응을 수행하였는데, 1당량의 금속염을 첨가했을 때는 셀룰로오스 순도 변화 효과가 거의 나타나지 않았다. 하지만 2당량의 금속염을 첨가하였을 때 97% 순도로 셀룰로오스를 추출할 수 있었다. 이에 금속염을 3당량까지 첨가해보았지만 결과는 2당량에 미치지 못하였다. 결과적으로 2당량의 금속염을 추가하였을 때 고순도의 셀룰로오스를 제조할 수 있음을 보여주었다. 이는 금속염이 첨가됨으로써 아세트산의 산도를 증가시켜 상대적으로 탈리그닌화를 돕는 역할을 하는 원리이다. 뿐만 아니라 금속염이 리그닌에 다량 존재하는 카르보닐 그룹에 결합하여 이온화 상태를 형성하여 용해도를 증가시키고, 그에 따라 리그닌이 쉽게 분해되는 역할을 한다(그림 26).

표 20. 전자선 조사와 금속염 첨가에 따른 셀룰로오스 수율 분석

조사량 (kGy)	전처리 수율 (%)	표백수율 (%)	최종수율 (%)	셀룰로오스 함량 (%)	최종 셀룰로오스 수율 (%)
Non-irradiated, Acetic acid	92.253	61.612	56.839	83	47
200 kGy, w/o LiCl	85.189	62.290	53.064	89	47
200 kGy, 1 equiv. LiCl	85.189	63.090	53.746	93	50
200 kGy, 2 equiv. LiCl	85.189	63.875	54.414	97	53

○ 금속염(LiCl) 첨가를 통한 추출한 셀룰로오스의 성분분석

금속염 첨가를 통해 셀룰로오스의 수율이 증가되는 결과를 토대로, 추출된 셀룰로오스를 TAPPI Method를 통해서 성분을 분석하였다. 분석결과 조사량이 증가할수록 알파셀룰로오스가 감소하는 경향을 보였고, 헤미셀룰로오스가 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 조사량이 증가할수록 리그닌이 함량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 즉 조사량 증가가 리그닌을 제거하는데 효과가 있음을 알 수 있는데, 이는 전조사를 통해서 리그닌의 분해

가 일어나는 작용 때문인 것으로 보인다(표 21).

표 21. 전자선 조사와 금속염 첨가에 따른 셀룰로오스 성분분석

		0	50	100	200
Holoellulose	α-cellulose	91.23	93.15	95.82	97.43
	hemicellulose	2.12	2.23	2.32	2.34
리그닌		5.78	5.52	4.82	3.73
추출물		1.56	1.78	1.78	1.45
회분		1.07	0.94	0.94	1.01

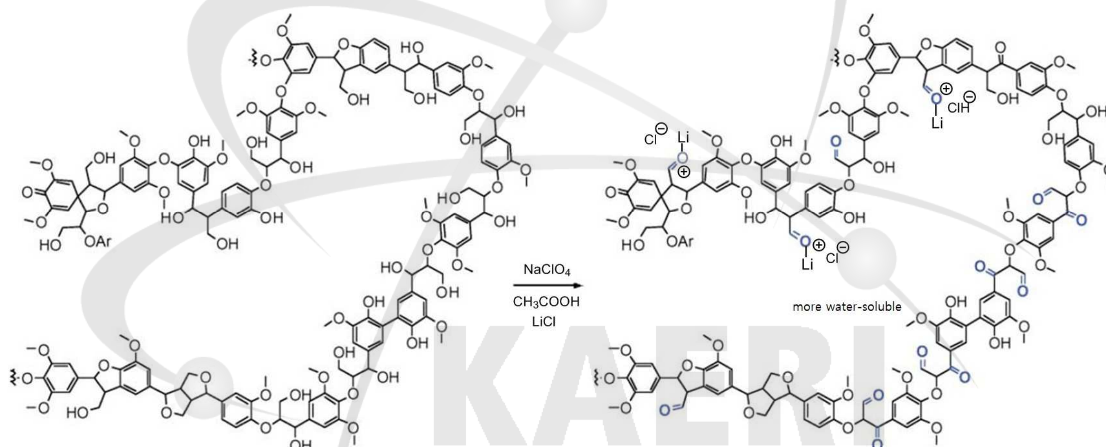


그림 26. 금속염 첨가할 경우 표백공정에서 하는 역할을 보여주는 메카니즘

KAERI

4. 다양한 금속염에 따른 셀룰로오스의 중합도에 미치는 영향 연구

○ 표백 공정시 금속염 첨가를 통해서 셀룰로오스의 추출 수율을 증가시키고, 반응 조건(온도, 시간)을 완화시키는 효과를 볼 수 있었으므로, 나아가 추출된 셀룰로오스 고분자의 물성 및 화학적 성질을 분석하고자 고분자의 중요한 특성인 중합도를 분석함으로써, 금속염의 추가적인 효과를 보고자 하였다.

○ 추출된 셀룰로오스는 분자간의 강한 수소결합으로 낮은 용해도의 문제를 가지고 있어 용액상태로 분석하는데 한계가 있다. 본 연구에서는 GPC(Gel Permeation Chromatography) 분석법을 활용하여 셀룰로오스의 중합도를 측정하기 위하여 셀룰로오

스의 표면을 변형시켜서 유기용매에 용해가 잘 되도록 하였다(그림 27).

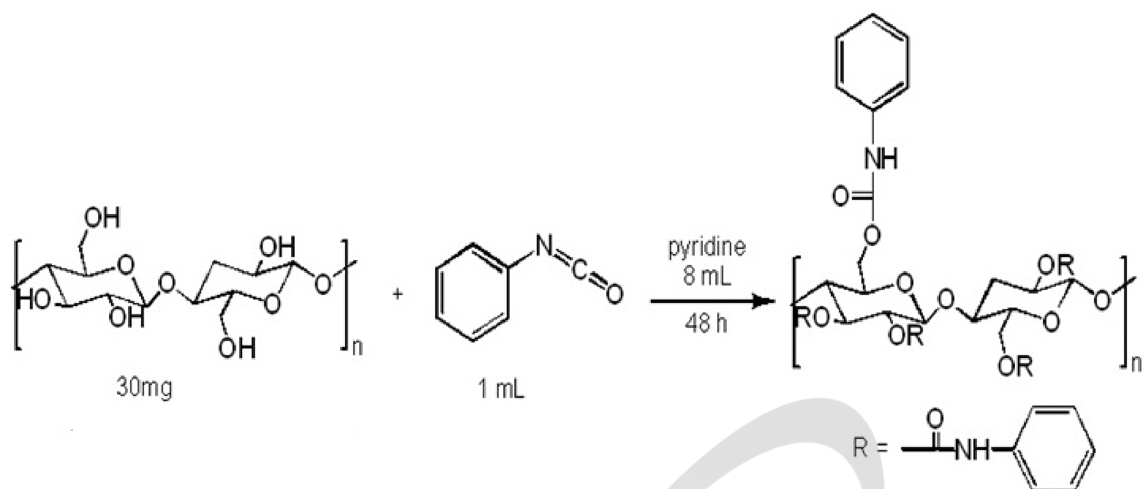


그림 27. Phenylisocyanate를 이용한 셀룰로오스의 관능기 변형

위의 표면 계질을 통해서 셀룰로오스에 새롭게 형성된 카르보닐 그룹은 IR 분석을 통해서 확인하였다.

KAERI

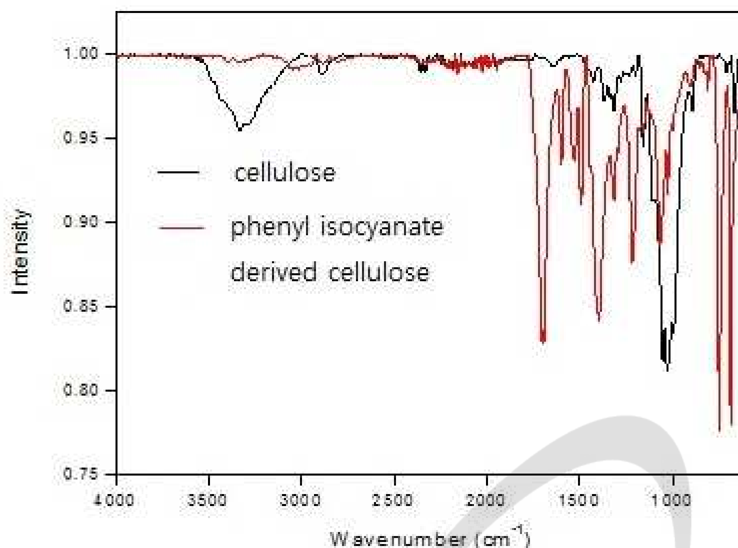


그림 28, 표면 계질한 셀룰로오스의 IR spectrum

그림 28에서 볼 수 있듯이 1680 cm-1에서 강한 peak를 형성하는데 이는 amide의 ketone에서 보여주는 것으로 거의 대부분의 알코올이 amide 결합을 형성함을 알 수 있었다. 또한 THF 유기용매에 전혀 녹지 않는 셀룰로오스의 반하여, 표면 계질된 셀룰로오스는 THF 용매에 매우 잘 용해됨을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 THF에 용해된 셀룰로오스의 유도체를 통하여 GPC 분석법으로 분자량을 측정하였다.

방사선이 중합도에 미치는 영향을 보면, 그림 29에서 볼 수 있듯이 조사하지 않은 샘플이 이른 시간에 분자량이 분포되고, 조사량이 증가할수록 나중에 분자량이 분포되는 것을 확인하였다. 즉 조사량이 증가할수록 Degree of Polymerization(DP)값이 감소한다는 것을 보여준다. 이는 전자선을 조사함에 따라 셀룰로오스의 Fragmentation이 일어나기 때문이다. 전자선 전처리를 통해 셀룰로오스 추출 조건을 완화시키고, 고 순도의 셀룰로오스를 추출할 수 있는 장점이 있으나, 반면에 조사량이 증가할수록 중합도가 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다. 반면에 금속염이 첨가되어 셀룰로오스 추출 실험한 결과, 전자선 조사에 따른 중합도 감소를 줄일 수 있음을 확인하였다(그림 30).

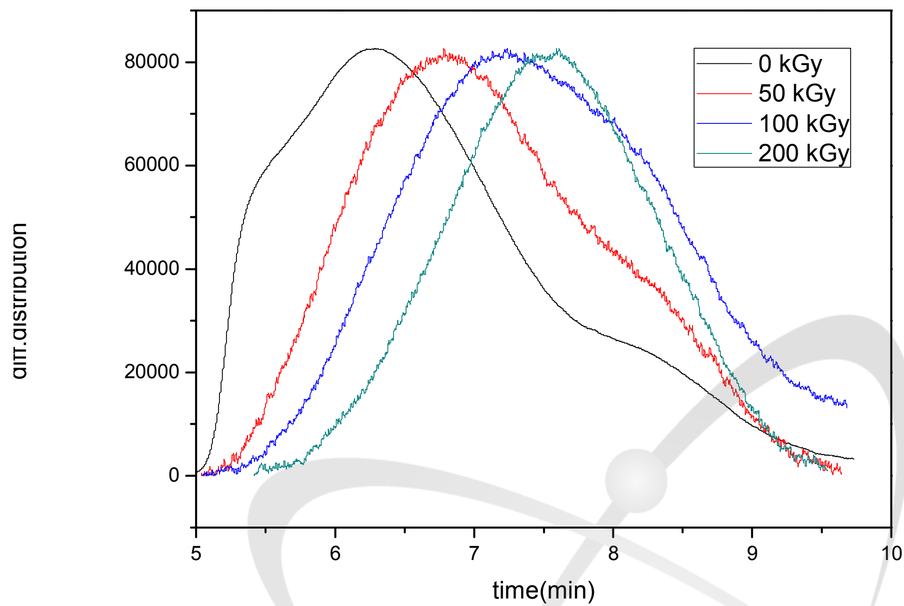
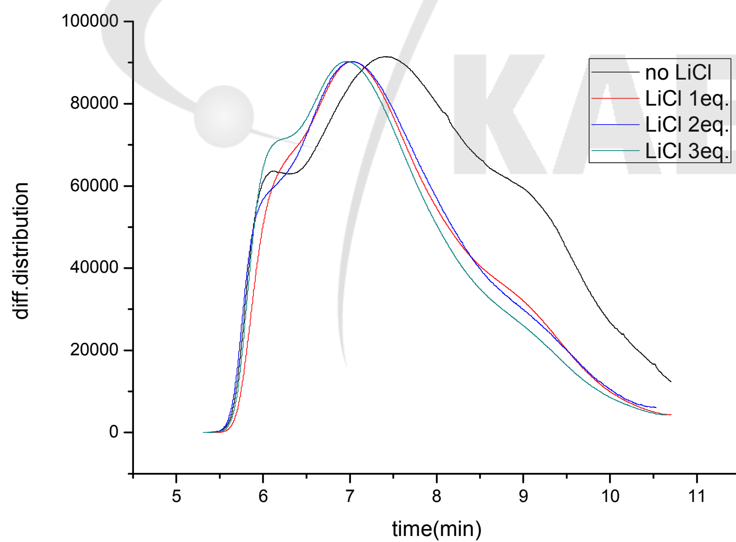


그림 29. GPC에서 시간에 따른 differential distribution 분포(금속염 미첨가)



KAERI

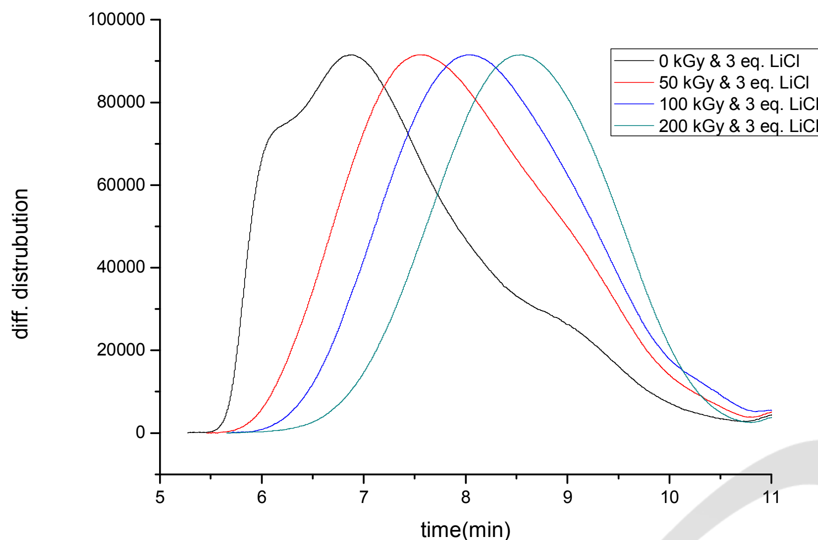


그림 30. GPC에서 시간에 따른 differential distribution 분포(금속염 첨가)

뿐만 아니라, 아세트산 대비 금속염의 당량이 증가할수록 이른 시간에 셀룰로오스가 분포되는 것을 확인할 수 있다. 즉 금속염의 당량이 증가할수록 셀룰로오스의 중합도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 문헌을 조사해본 결과 리그닌을 첨가제로 사용하여 셀룰로오스 추출 시 중합도를 제어하는 방법이 보고 되어있다. 그러나 천연자원에서 셀룰로오스를 추출 할 때, 다량 포함되어 있는 리그닌을 일차적으로 제거하는 방법으로 이루어지는데, 오히려 리그닌을 첨가하여 셀룰로오스의 중합도를 제어하는 것은 효율적이지 못하다. 리그닌을 제거하는 실험이 추가적으로 행해져야 하기 때문에, 그만큼 효율성면에서 이상적이지 못하다. 반면, 금속염 첨가와 동시에 전자선 전조사 추출방법은 셀룰로오스 추출 조건, 순도 등이 향상됨과 동시에 중합도도 제어할 수 있기 때문에 매우 효율적인 방법이라고 볼 수 있다.

표 22에서 다양한 반응조건에 따른 분자량에 변화가 일어남을 알 수 있다. 리튬클로라이드의 당량 증가에 따른 중합도가 증가하는 것을 확인할 수 있었듯이, 다른 금속염 또한 중합도에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 금속염의 양이온의 변화를 통해서 먼저 소듐클로라이드를 첨가하여 셀룰로오스를 추출하였을 때, 중합도가 리튬클로라이드 보다 증가함을 알 수 있었다. 반면에 포타슘 클로라이드 경우에는 리튬클로라이드보다 중합도가 증가하지만, 증가폭은 소듐클로라이드보다 작았다. 그러나 polydispersity가 가장 낮은 것으로 확인되었다. 또한 음이온 변화에 따른 중합도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 리튬브로마이드와 소듐브로마이드를 사용하였다. 브롬 음이온보다 클로린 음이온이 중합도를 덜 감소시키는 것으로 나타났다.

표 22. 전자선과 다양한 금속염 첨가에 따른 분자량 및 polydispersity와 DP data

entry	Mn	Mw	Mp	Mw/Mn	DP
0 kGy	14000	355000	209000	25.36	2191
50 kGy	11500	158000	89700	13.76	975
100 kGy	10300	101000	48800	9.82	623
200 kGy	7820	54900	25800	7.03	339
LiCl 1eq	40100	464000	385000	11.57	2864
LiCl 2eq	43900	506000	411000	11.54	3123
LiCl 3eq	46500	539000	438000	11.59	3327
NaCl 3eq	53600	584000	483000	10.97	3604
KCl 3eq	82100	502000	414000	6.11	3098
LiBr 3eq	40200	462000	314000	11.50	2852
NaBr 3eq	17800	305000	116000	17.10	1882
0kgy, LiCl 3 eq.	30500	512000	454000	16.80	3160
50kgy, LiCl 3 eq.	20.400	200000	163000	9.84	1234
100kgy, LiCl 3 eq.	15900	120000	79500	7.58	741
200kgy, LiCl 3 eq.	14700	70900	37400	4.84	437

제3절 전자선 조사에 따른 분쇄공정의 pilot scale 실증 연구

1. 목재 분쇄 scale-up

조분쇄 및 미분쇄를 통해 분쇄공정에 미치는 전자선 효과를 파악한 후 한솔홈데코 회사와의 공동 연구를 통하여 대량으로 분쇄공정을 실시하여 전자선을 통한 상업화 가능성을 살펴보았다.

가) 목재 분쇄 Mill Scale 개략도 : 당사설비 /분쇄장치

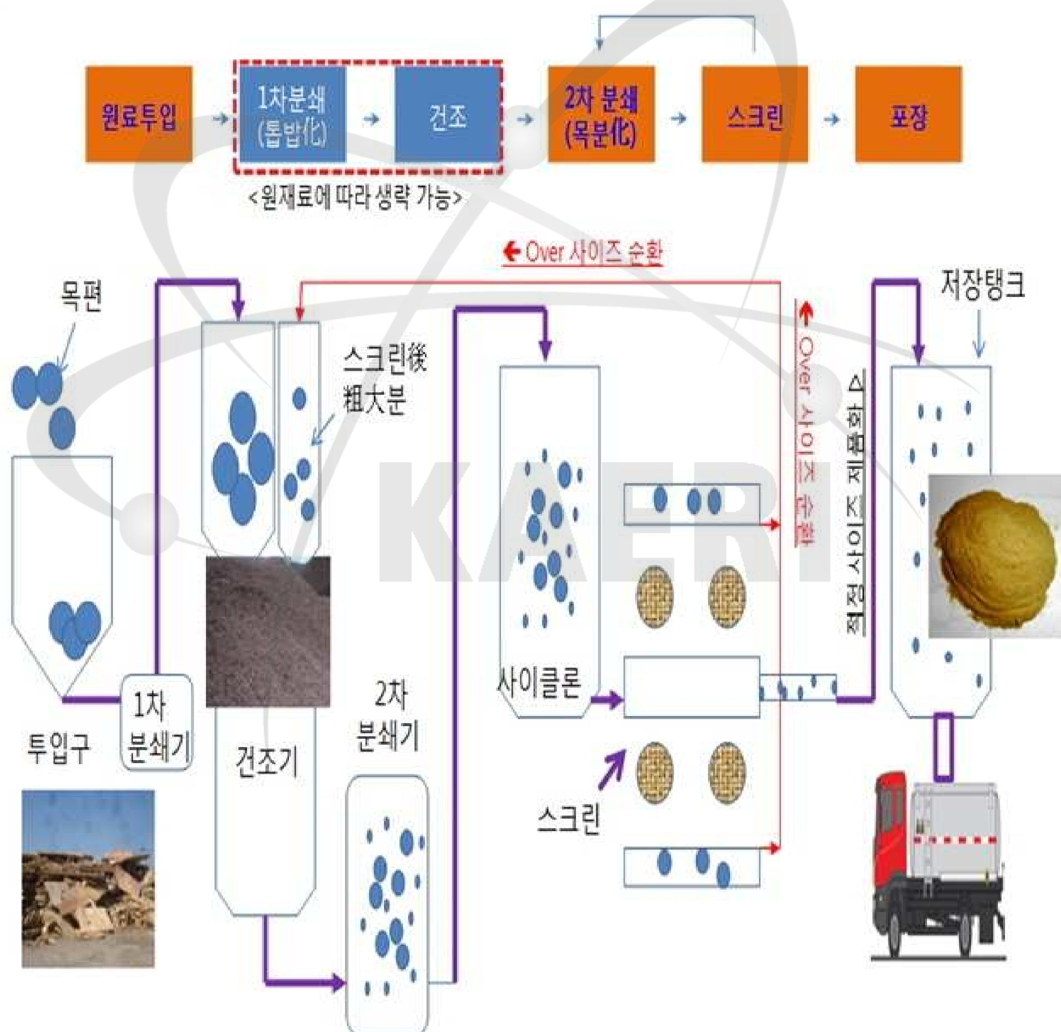


그림 31.목분 제조 공정도

나) 목분 공장 장치 및 주요설비

○ 목분 공장 전경 : 건물 600평, Capacity(3만톤/년)



그림 32. 목분 분쇄 설비

○ 목분 공장 주요설비

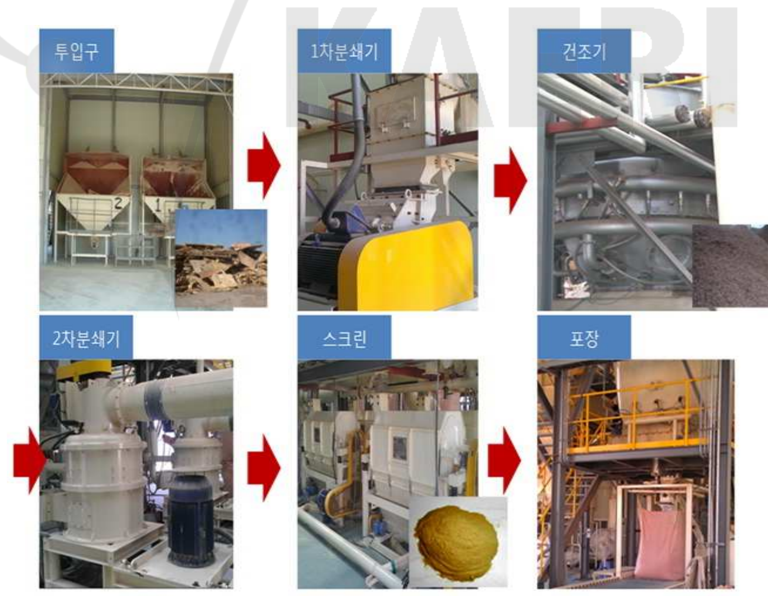


그림 33. 목분 제조 공정도에 따른 시설 설비

다) 전자선 이용 pilot scale 분쇄 연구

(1). pilot scale 분쇄 공정 실험 방법

○ 전자선 조사 개요
- 대전 이비테크 전자선 조사(2014, 8. 13)
- 목분 원료 1.1톤 200kGy 조사

○ 시간당 전자선 목분 처리량
- 조사조건 : 2.5MeV, 25mA, 5m/min
- 목표 조사량 : 200kGy
- 목분 처리량 : 750kg/hr

○ 시간당 전자선 처리 전력비용
- 조사 전력 : 2.5Mev, 20mA/0.65(효율) = 77kw
- 전력비용 : 77kw X 1hr X 100원/kw = 7,700원

○ 시간당 전자선 목분 처리 비용
- 7,700원/750kg = 10.2원/kg
○ 전자선 조사 처리 공정

KAERI


전자선처리설비


목분 시료 준비


전자선 조사 처리



그림 34. pilot scale 전자선 처리 공정

KAERI

(2) pilot scale 분쇄 공정 실험 결과

○ 전자선이 조사되지 않은 목분 분쇄 에너지 비용

분쇄량 대비 분쇄 전력비용을 측정하기 위하여 아래와 같은 방법으로 계산하였다. 한 시간 동안 목분의 투입량은 315kg으로 이를 분쇄하는데 소요된 총 전력량은 80,971 W로였다. 이를 토대로 계산한 결과 kg당 25.7원의 분쇄 전력비용을 산출하였다.

- 1.732 X 0.85(역률) X 125 I X 440V = 80,971 W
- 분쇄량/투입시간 : 315kg/1hr
- 분쇄량 대비 분쇄 전력 비용 : (81kw X 95원/kwh X 1hr)/315kg = 24.4원/kg

○ 전자선이 조사된 목분 분쇄 에너지 비용

전자선을 조사하지 않은 경우의 계산방법과 마찬가지로 한 시간 동안 분쇄한량의 분쇄 전력값을 측정하여 총 분쇄 전력비용을 산출한 결과 kg당 16원이 소요되었다.

- 분쇄 전력 : 1.732 X 0.85(역률) X 115 I X 440 V = 75,000 W
- 분쇄량/투입시간 : 468kg/1hr
- 분쇄량 대비 분쇄 전력 비용 : (75kw X 95원/kwh X 1hr)/468kg = 15.2원/kg

결과적으로 전자선을 조사함으로써 목분 분쇄 전력 절감비용은 9.7원/kg(24.4원/kg - 15.2원/kg)으로 전자선 조사를 통해서 38%의 에너지 비용을 절감할 수 있음을 확인하였다.

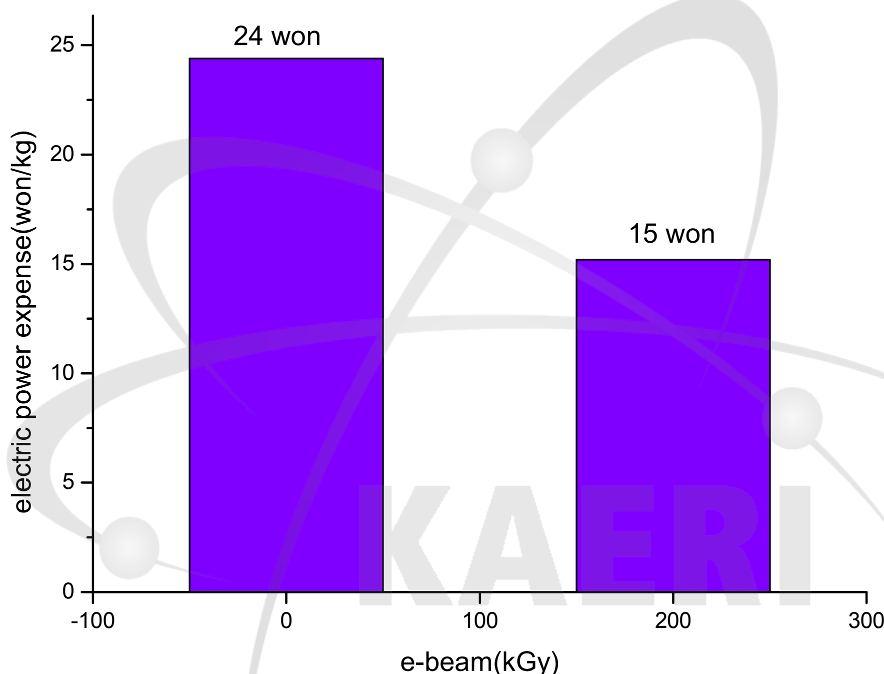


그림 35. 전자선 조사에 따른 소비전력 비용

2. 셀룰로오스 펄프 분쇄 pilot scale (무림 P&P)

○ 셀룰로오스 펄프 분쇄를 통한 나노셀룰로오스 제조시 전자선 처리에 따른 소비전력량 평가를 위해 무림P&P회사에 pilot scale로 펄프 분쇄효과를 검증하였다. 그림 36에서 보는 것처럼 전자선을 조사하지 않은 경우에는 톤당 2813 KWh의 전력이 소비된 반면, 200kGy로 조사된 경우에는 톤당 분쇄 전력량이 1938KWh으로 31%의 전력을 절약할 수 있음을 확인하였다. 또한 한국전력의 현 smp기준으로 kw당 95원을 형성하고 있어, 이를 대입하여 전자선 조사에 따른 전력비용을 구하였다(그림 37).

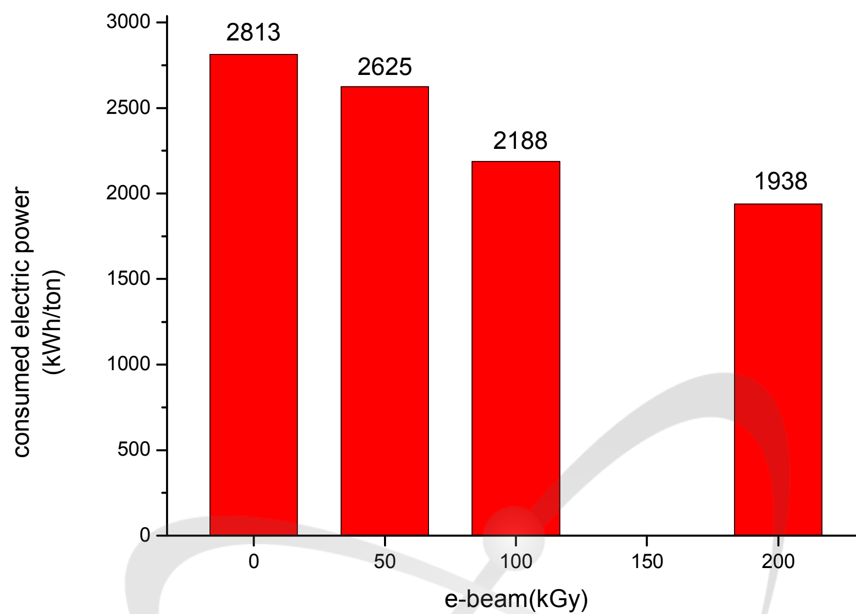


그림 36. 전자선 조사에 따른 소비전력량

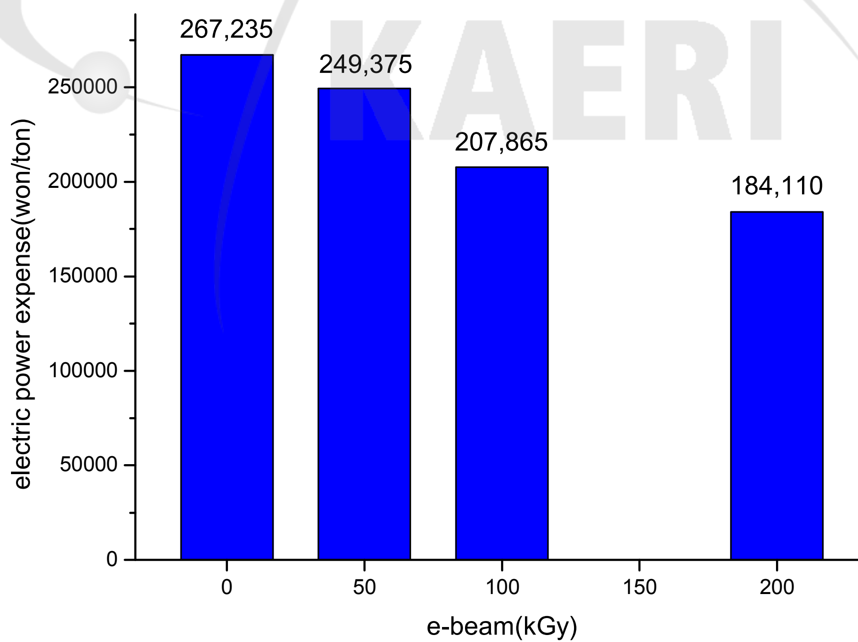


그림 37. 전자선 조사에 따른 전력비용

제4절 전자선 이용 목분 활용 연구

1. 목분 활용 목재 판넬 코팅 적용 연구

목재 판넬의 표면은 고르지 않고 거칠기 때문에 시중에 판매되는 판넬의 경우 접착제를 통해 나무색의 필름을 붙여 판매를 하고 있는 실정이다. 이러한 방법의 단점으로는 아크릴 접착제의 사용으로 인해 접착제 냄새가 발생하여 사람들이 불쾌감을 느끼게 하고 환기가 되지 않는다면 건강상에 문제를 발생시킬 수 있다. 또한 필름을 사용하기 때문에 실제 원목의 느낌을 원하는 사람들에게 선호되지 못한다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하고자 목분을 활용하여 에폭시와 함께 목판에 코팅하여 나무 느낌을 최대한 살릴 수 있었다. 또한 에폭시 방사선 경화를 통해 짧은 시간 안에 손쉽게 무취의 방법으로 코팅을 할 수 있었다.

가. 실험 방법



그림 38. 실험에 사용된 목분

본 실험에 사용된 목분은 한솔 홈데코의 제조 공정상에서 나오는 폐목재를 사용하였고 에폭시의 경우 국도화학에서 제조되는 KDU651TP75 제품을 사용하였다(그림 39). 점도가 낮을수록 예상되는 모든 공정에 적용되기 쉽다고 판단해 에폭시의 점도 제어용 첨가제로써 스타이렌(styrene)을 선택하였다. 스타이렌의 경우 점도 제어용으로 사용되는 첨가제로써 복합재의 기계적 특성에 영향이 적고, 바이닐기(vinyl group)을 함유하고 있어 전자선 경화 반응을 유도함에 있어 그 이점이 있다.

스타이렌의 첨가는 에폭시 무게 대비 0, 10, 30 wt%로 첨가하였으며 첨가량이 증가함에 따라 rheometer(ARES) 분석 장비를 통해 점도를 측정하였다.



그림 39. Rheometer(ARES) 점도 측정 장비

에폭시와 목분의 비는 6:1로 배합하였다. 6:1로 배합하였을 때 모든 목분에 에폭시가 발라지고 상이 분리되지 않고 유동성이 없는 형태의 목분의 형태를 보였다. 제조된 에폭시를 목재 판넬에 고르게 코팅한 후 필름을 부착 하였다. 여기서 필름의 경우 코팅용이 아닌 전자선 조사 시 공기에 노출되어 미 반응되는 에폭시를 없애기 위해 붙이는 필름이다. 또한 표면의 거치기를 완화시키는 역할을 수행하며 밑의 필름을 부착하지 않고 실

험을 수행한 목분/에폭시 판넬의 경우 그림 40을 통해 볼 수 있듯이 표면이 거칠어지는 것을 확인 할 수 있었다.



그림 40. 필름을 부착하지 않고 경화된 목분 코팅된 판넬의 표면

조사 준비가 완료된 샘플을 전자선조사를 통해 경화반응 시켰으며 전자선 조사 조건은 표 23에 나타내었다. 조사 후 경화 완료된 목재 판넬에서 필름을 제거하여 고르게 목분 코팅된 목재 판넬을 얻을 수 있었다.

표 23. 전자선 가속기 사진 및 조사 조건

실험 목적	조사 조건	장비 사진
전자선 경화	전자선 가속기 에너지: 2.5 MeV 전류: 16 mA 흡수선량 : 50 kGy	

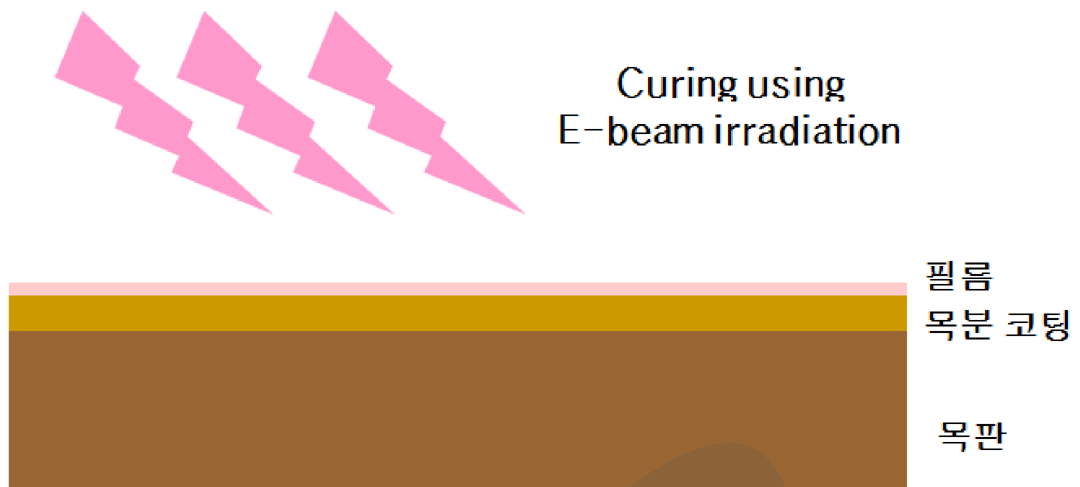


그림 41. 목분/에폭시 코팅의 전자선 조사 경화 과정


그림 42. 조사되기 전 필름이 부착된 목재 판넬(위)와
조사완료 후 목재코팅이 완료된 목재 판넬(아래)

나. 실험 결과 및 고찰

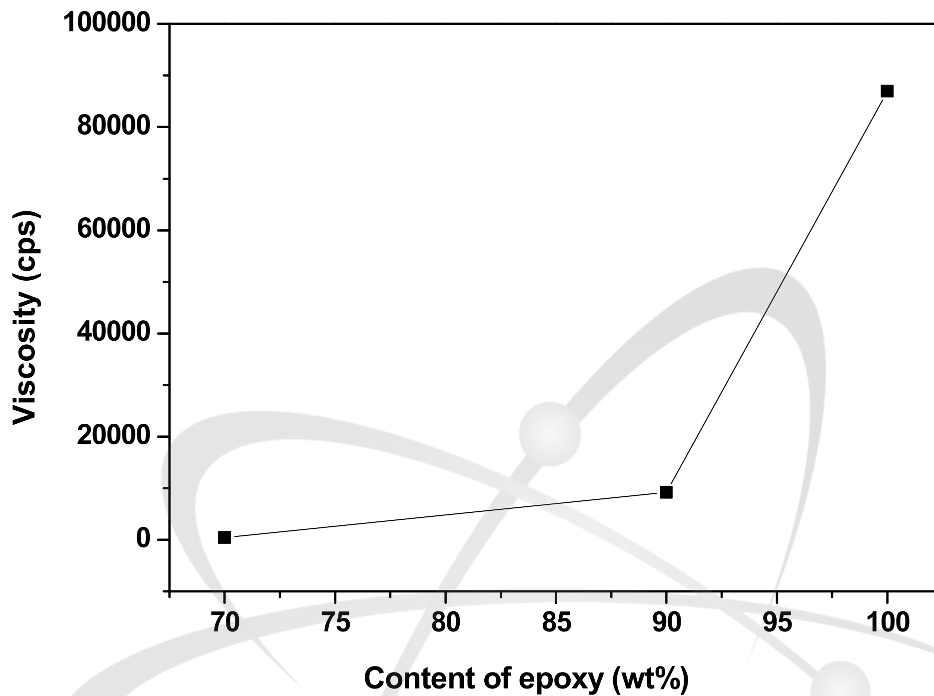


그림 43.에폭시 함량에 따른 점도 변화 (에폭시/스타이렌 비율)

그림 43은 에폭시/스타이렌 비율이 70:30, 90:10, 100:0의 비율일 때의 점도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 에폭시 함량이 감소하고 스타이렌 함량이 증가함에 따라 점도가 급격히 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. 낮은 점도는 수지 이송성형 및 코팅 성형에서 더 높은 공정의 편의를 제공할 수 있으며 스타이렌을 통해 점도를 조절할 수 있는 것을 확인 할 수 있었다.

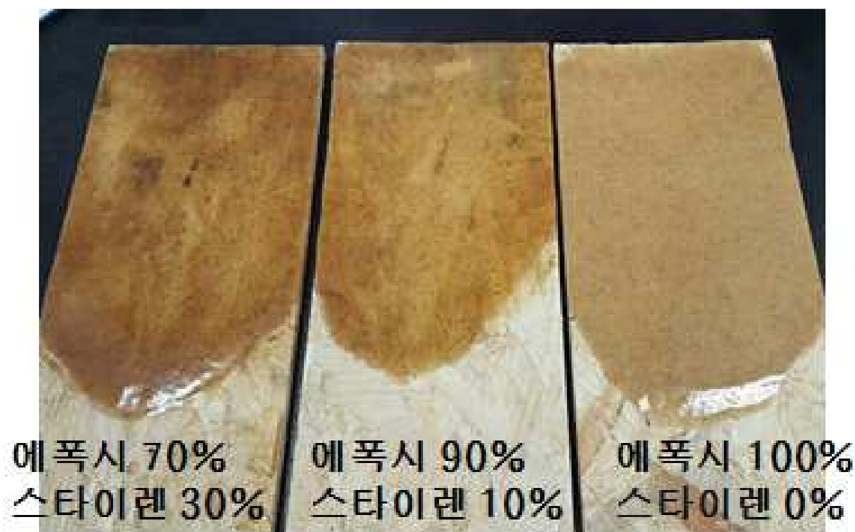


그림 44. 에폭시/스타이렌 비에 따른 목분/에폭시 코팅 결과.

제조된 목판 코팅을 살펴보면 그림 44에서 볼 수 있듯이 스타이렌이 첨가되지 않은 에폭시/목분 코팅 판넬이 가장 나무느낌에 가까웠으며 스타이렌이 첨가된 에폭시/목분 코팅 판넬의 경우 상대적으로 나무 느낌은 덜나지만 코팅이 손쉽게 된다는 장점이 있었다. 이러한 목분 코팅은 사람들에게 목재라는 느낌을 줄 수 있기 때문에 더 높은 선호도를 얻을 수 있을 것이라고 판단된다. 위 실험을 통해 고른 표면의 목분코팅을 제조할 수 있었으며 코팅용액의 점도를 조절함에 따라 여러 다른 조건의 점도에서도 코팅처리를 수행할 수 있었으며 이를 통해 다양한 공정에 적용될 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다.

제5절 나노셀룰로오스 적용 연구

1. 나노셀룰로오스의 흡착 소재 적용 연구

최근 나노셀룰로오스는 고부가 가치의 소재로 부각되고 있으며, 목질계 바이오매스로부터 제조할 수 있는 친환경 원료이다. 고분자 물질인 셀룰로오스는 분자간 또는 분자내의 강한 수소결합으로 낮은 용해도 등으로 표면 계질 하는데 어려움이 있고, 응용 가능한 물질로의 구조적 변환에 있어 많은 한계점이 있다. 반면 셀룰로오스로부터 추출된 나노셀룰로오스는 강도가 강하며, 결정성이 뛰어나며, 투명한 성질이 있어, 의료 및 전자 소재 등으로 응용가치가 매우 높다. 또한 물에 분산성이 높아 다양한 표면 계질을 하는데 용이하다.

기존의 셀룰로오스의 표면 계질을 통한 흡착소재로의 가능성을 보여주는 연구가 많이

진행되었으나, 낮은 표면적으로 흡착률이 떨어지고, 아민기, 싸이올기 등 다양한 작용기를 도입하는 예는 있으나 특정 중금속의 우수한 흡착률을 보이는 예는 드물다. 그러므로 특정 중금속의 흡착률을 최대화하는 최적 조건을 찾기 위한 연구가 수반되어야 한다. 이를 위하여 반응의 조건을 최대한 용이하게 하면서 중금속의 흡착률을 최대화 하는 조건, 뿐만 아니라, 처리 곤란한 중금속 포함 물질을 재활용하는 기술이 요구된다. 즉 흡착된 중금속을 활용 가능한 물질로 변형시켜 대기오염 물질인 유해가스등을 분리해내는 기술은 매우 획기적이라고 볼 수 있다.

ㅇ방사선 이용하여 나노셀룰로오스의 GMA 그래프팅 연구

방사선을 활용하여 그래프팅하는 방법은 널리 이용되어 왔던 방법으로 특히 GMA를 이용하면 말단기의 에폭시를 통해 다양한 작용기를 도입할 수 있는 장점이 있다. 이를 이용하기 위하여 먼저 10% GMA 메탄올용액에 나노셀룰로오스를 담지하고 전자선 조사를 통해서 그래프팅 실험을 하였다. 표 26에서 볼 수 있듯이 50kGy 전자선 조사 후 60°C에서 한 시간 반응보냈을 때 대략 200%의 그래프팅률을 보여줬다. 또한 전자선 조사를 2배로 늘렸을 때, GMA그래프팅률 또한 대략 2배로 증가함을 알 수 있었다.

표 24. 전사선 조사량에 따른 그래프팅률



전자선 조사량(kGy)	GMA 그래프팅률
0	0
50	~200
100	~400

ㅇ GMA 그래프팅된 나노셀룰로오스에 아민기 도입 연구

일반적으로 중금속 흡착소재에서 표면의 작용기로 널리 알려진 것은 아민기 혹은 싸이올기 등이다. 다양한 화학적 방법으로 흡착재의 단말기를 변화시키는 방법들이 있으나 특정 중금속의 우수한 흡착력의 예는 매우 드물다. 이에 중금속과 강한 배위결합을 할 수 있는 방법으로 금속과 구조적으로 쉽게 배위결합을 할 수 있는 조건을 찾기 위하여

연구를 진행하였다. 먼저 에틸렌다이아민과 아닐린을 이용하여 GMA로 그래프팅된 나노셀룰로오스에 존재하는 에폭시 와 아민과의 친핵 치환반응을 진행하였다(그림 45). 상온에서 12시간 교반한 후 물과 에탄올로 세척하고 동결건조를 실시하였다. 에틸렌다이아민의 경우 한쪽 사이드에서 반응하여 에스터 결합을 이루고 남아있는 또 다른 아민작용기를 통해서 중금속과 배위결합을 할 수 있도록 디자인하였다. 이때 두 개의 카본결합을 통해서 자유롭게 로테이션이 가능하도록 함으로써 에스터의 카르보닐 그룹의 산소와 함께 배위결합 싸이트로 작용이 가능하게 하는 목적이었다. 이와 비교하기 위하여 아닐린을 이용하여 표면 계질하여 중금속의 흡착력을 평가하였다.

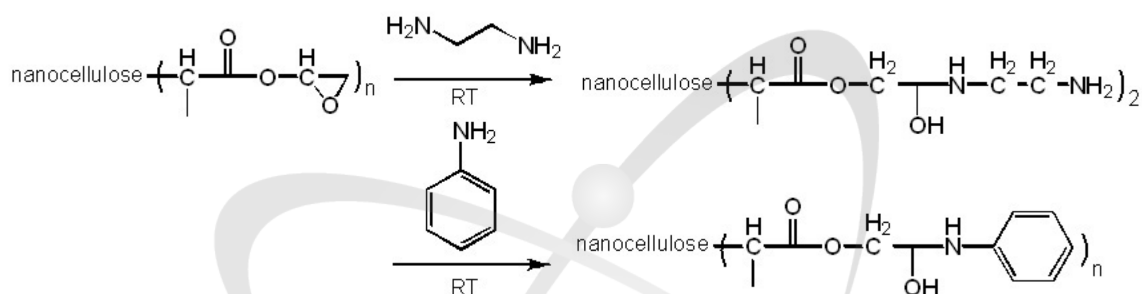


그림 45. 아민기를 이용한 나노셀룰로오스의 표면계질

○ 나노셀룰로오스 및 유도체의 중금속 흡착 연구

나노셀룰로오스와 위에서 표면계질을 통해 얻는 GMA-nanocellulose, GMA-nanocellulose-aniline, GMA-nanocellulose-ethylene diamine를 이용하여 20% CrCl3 수용액에 각각 담지하였다. 2시간동안 교반한 후 물로 5회 이상으로 세척한 후 동결 건조하였고, 이를 ICP-MASS로 성분분석을 실시하였다(표 25). 나노셀룰로오스에 비하여 GMA로 그래프팅된 나노셀룰로오스는 기존의 수산화기가 없어지고 카르보닐그룹이 도입되어 중금속과 배위결합 할 수 있는 가능성이 높아져 더 뛰어난 흡착률을 보여줌을 알 수 있었다. 또한, 아닐린으로 표면 처리된 나노셀룰로오스 소재는 매우 낮은 흡착률을 나타내었다. 이는 아민 작용기 옆에 페닐그룹이 있어 구조적으로 배위 결합하는데 제한이 되기 때문인 것으로 예상되어, 중금속과 배위결합이 용이할 수 있는 구조를 가진 에틸렌다이아민을 이용하여 표면 계질하였다. 그리하여 기존 나노셀룰로오스보다 60배 이상의 흡착률을 보여주었다. 이는 자유롭게 회전이 가능한 탄소 단일결합을 가지고 있고, 인근 에스터 그룹에 카르보닐기와 함께 배위결합을 용이하게 해주므로 중금속이 강한 결합을 할 수 있기 때문이다.

표 25. 나노셀룰로오스 및 유도체를 통한 중금속 흡착

sample	Cr(ppb=μg/kg)
nanoellulose	175,691.3
GMA-nanoellulose	244,995.5
GMA-nanoellulose-aniline	9,819.9
GMA-nanoellulose-ethylene diamine	10,751,256.0

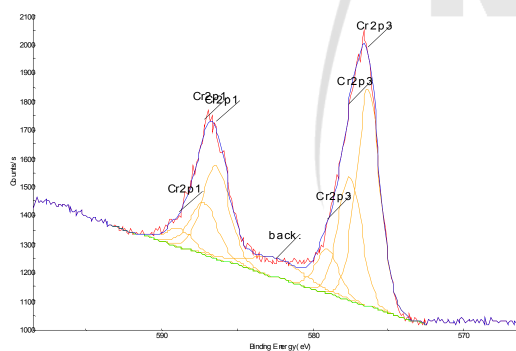
○ 중금속이 흡착된 소재의 전자선 조사를 통한 가스 흡착소재 제조

$CrCl_3$가 흡착된 소재에 각각 50, 100, 150, 200kGy 전자선을 조사한 후 XPS를 통해 Cr 금속의 binding energy를 측정하였다. 표 12에서 Cr2p2/3의 binding energy를 나타내었다. 전자선의 조사량이 증가할수록 Cr2p2/3의 binding energy값이 감소함을 알 수 있었다. 이는 chromium 분자가 환원될수록 binding energy가 감소되는 경향성을 보이기 때문에, 전자선 조사가 chromium을 환원시킴 즉, 중심 금속메탈의 전자를 풍부하게 만들 수 있음을 확인할 수 있었다. 그림 58은 각각 0, 200kGy에서의 XPS 데이터를 보여준다. XPS를 통해 금속의 전자상태를 확인할 수 있는데, 환원으로 인해 전자가 풍부해지면 이산화탄소등 가스와의 결합을 하는데 있어서 중요한 역할을 한다. 즉 이산화탄소의 탄소는 전자를 쉽게 받을 수 있는 경향이 있으므로(electrophilic), 금속의 전자가 풍부해주실수록(nucleophilic) 쉽게 이산화탄소와 결합 할 수 있기 때문에다. 또한 chromium 금속 자체가 쉽게 산화될 수 있는 성질이 있기 때문에, 이산화탄소와 결합하게 되면 금속이 산화되므로 반응이 쉽게 일어날 수 있는 것이다.

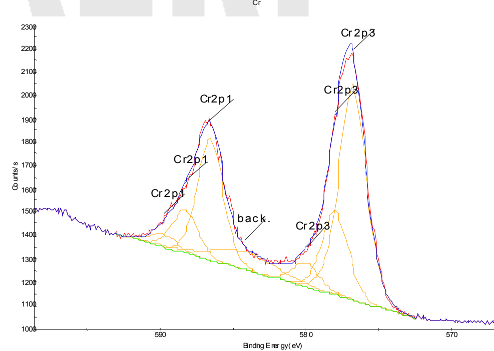
표 26. 전자선 조사량에 따른 binding energy

sample	Binding energy of $Cr2p_{2/3}$ (eV)
Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine	576.76
Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine after 50kGy e-beam radiation	576.41
Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine after 100kGy e-beam radiation	576.37
Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine after 200kGy e-beam radiation	576.32

KAERI



Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine



Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine after 200kGy e-beam radiation

그림 46. XPS 데이타(0 and 200kGy)

위에서 제조된 흡착소재를 이용하여 흡착반응기(그림 47)를 통해 이산화탄소의 흡착

률을 평가하였다. 흡착실험에서는 탄산 기체와 질소 기체의 유량을 조절하여 초기 이산화탄소 농도를 5000rpm으로 일정하게 맞춘 혼합기체를 흡착제가 충진된 흡착 반응기를 통과하도록 하고 이때 흡착 반응기를 통과한 기체의 이산화탄소 농도를 측정함으로써 흡착제의 흡착성을 알아보았다. 유입된 이산화탄소 대비 이산화탄소의 비율을 통해 흡수된 이산화탄소량을 구하였다(표 27). 표 13에서 보면, 200kGy 전자선이 조사된 것이 조사하지 않은 것에 비하여 대략 2배정도의 흡착률이 뛰어남을 확인할 수 있었다. 이는 에서 설명한 바와 같이 전자선조사가 금속의 전자상태가 더 풍부하게 해주는 역할을 통해 이산화탄소와 결합할 수 있는 힘을 증대시키는 것으로 볼 수 있다.

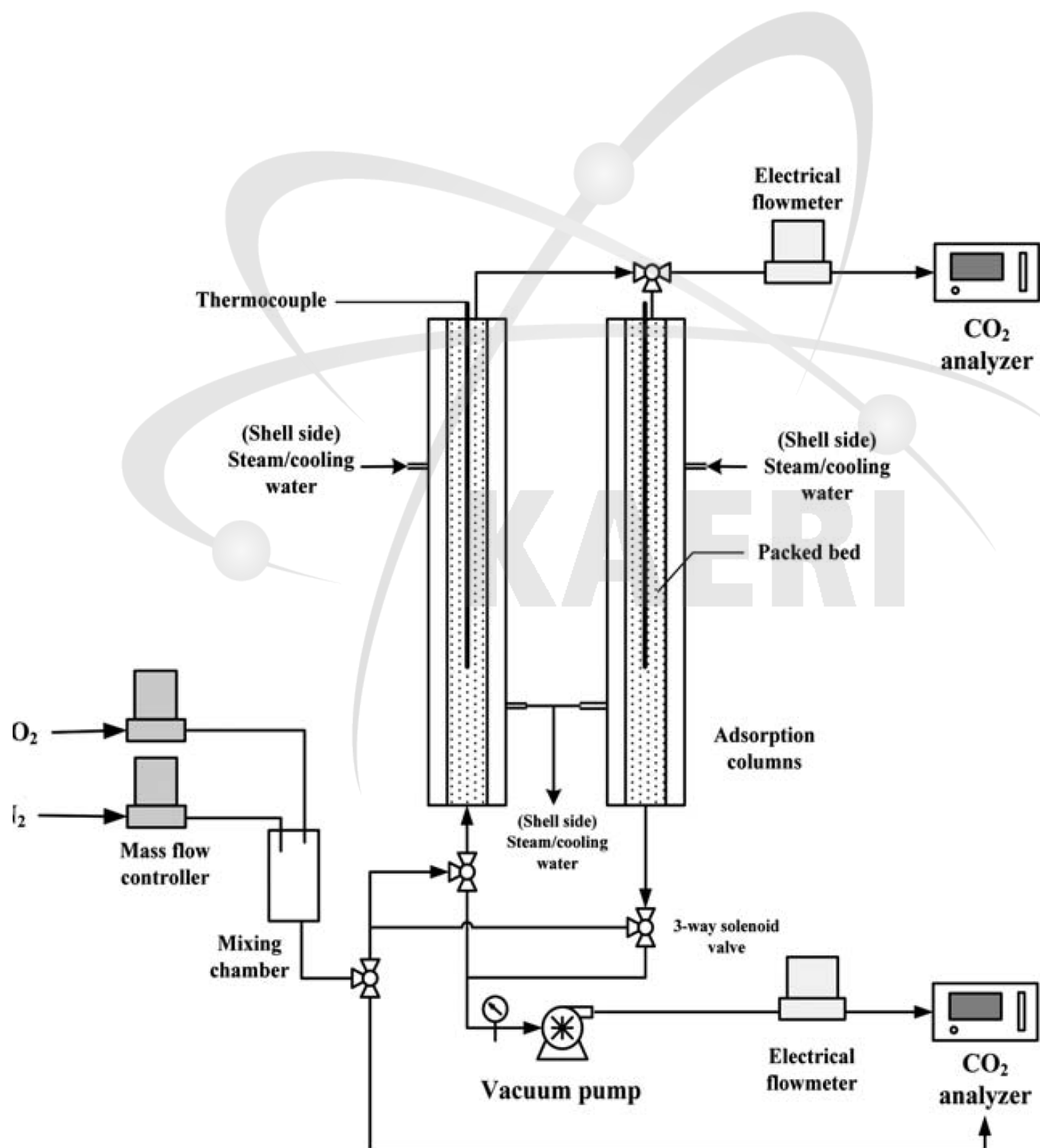


그림 47. 이산화탄소 흡착 모식도

표 27. 아민기로 치환된 나노셀룰로오스의 이산화탄소 흡착량

sample	Adsorbed amount of inflow CO2	흡착된 CO_2 mmol/ 흡착소재 g
Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine	870 mL	~2
Cr/ GMA-cellulose-ethylene diamine after 200kGy e-beam radiation	1673 mL	~3

2. 나노셀룰로오스 유무기 복합체 제조 연구

나노셀룰로오스는 우수한 인장강도를 갖는 유기고분자 물질로서 각종 목재와 식물자원 등의 천연재료들로부터 얻어지기 때문에 친환경적인 재생자원이다. 이와 같은 나노셀룰로오스와 금속의 나노입자 또는 탄소재료 등을 이용하여 복합 소재를 다양하게 구현하는 연구가 활발히 수행되고 있다.

종래에는 나노셀룰로오스와 탄소 재료 등을 단순히 섞어 특정 성질을 구현하는 공정을 통해 복합 소재를 제조하는 방법들이 주를 이루고 있다. 이는 공정시 나노셀룰로오스와 탄소재료간의 분자 내 분자간의 결합을 고려하지 않아 두 물질간의 약한 흡착력으로 인하여 랜덤한 구조를 형성하며, 필름형태 제조시 나노셀룰로오스 필름에 적은 농도의 탄소재료가 로딩되는 문제가 있고, 그로 인한 복합체의 물성이 떨어지는 문제가 있다.

이러한 문제를 극복하기 위해 탄소물질과 상호작용을 통해 규칙적인 배열을 할 수 있도록 나노셀룰오스의 표면을 계질하는 연구가 필요한 실정이다.

기존의 나노셀룰로오스와 그래핀 간의 단순 혼합을 통한 필름제조등을 통해 물질간의 비규칙적인 배열의 문제점을 극복하고자 나노셀룰로오스의 표면을 방향족 화합물로 계질하여 낮은 분산성 문제를 해결하고, 동시에 그래핀과 같은 다른 방향족 화합물과 파이-파이 결합을 할 수 있도록 함으로써, 응용성이 높고 방향족 물질인 그래핀을 응집되지 않고 균일한 형태로 코팅된 나노셀룰로오스계 복합체를 제공하고, 유무기 복합체의 전기적 성질을 향상시키며 방사선 환원반응을 통해 복합체를 안정화 하는 방법을 통해 이를 제조하는 방법을 제공하기 위함이다.

○ 그래핀옥사이드 합성

Graphite powder 3 g을 Schlenk 가지달린 플라스크에 넣고 황산 12 mL를 첨가한다. $K_2S_2O_8$ 2.5 g과 P_2O_5 2.5 g을 첨가하고 120℃에서 6시간 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 증류수 2 L로 감압여과 하면서 세척하였다. 얻은 생성물을 증류수 1L에 첨가하고 하루정도 교반하였다. 그리고 감압 여과하여 검은색 생성물을 얻었다. 이 생성물 3

g을 2구 플라스크에 첨가하고 온도를 0 ℃로 유지한다. 황산 120mL를 첨가하고, KMnO4 15g을 첨가하였다. 이대 용액의 색깔이 검은색에서 보라색으로 바뀌게 된다. 0 ℃에서 1 h동안 교반하고 다시온도를 상온으로 올리고 2 h 교반하였다. 온도를 다시 0℃로 유지하고 증류수 500mL를 첨가하였다. 이 상태에서 2 h 정도 교반한 후 30% H2O2 20mL를 매우 천천히 첨가하였다. 이때 기체가 많이 발생하므로 천천히 첨가하여야 한다. 이때 용액의 색깔은 보라색에서 노란색으로 변하게 된다. 이 상태에서 1 h 정도 더 교반하였다. 교반이 끝나면 초음파기를 이용하여 약 3 h 동안 초음파를 쪼여주었다. 초음파 분쇄가 끝난 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 뜨거운 증류수 1 L를 이용하여 세척하고 hexane으로 2~3회 세척하여 graphene oxide를 얻었다.

○ Reduced graphene oxide(RGO)합성

그래핀 옥사이드 파우더 100 mg과 증류수 33mL를 250mL round botton flask에 넣고, 33 μL hydrazine monohydrate 첨가하였다. 80 ℃에서 12 h 교반하였다. 증류수로 여러 번 세척한 후 vacuum으로 건조하였다.

○graphene oxide와 reduced graphene oxide의 IR 분석

합성한 graphene oxide와 reduced graphene oxide는 IR분석을 통해 확인하였다. 그림 48에서 보여주는 것처럼 graphene oxide는 3000~3500 cm-1 영역에서 broad한 peak을 보여주는데 이는 그래핀옥사이드에 존재하는 수많은 -OH그룹 때문이다. 반면에 reduced graphene oxide는 -OH기가 환원되어 IR에서 보여지지 않았다. 이는 전체적으로 환원이 잘 된 그래핀이 합성되었음을 보여준다.

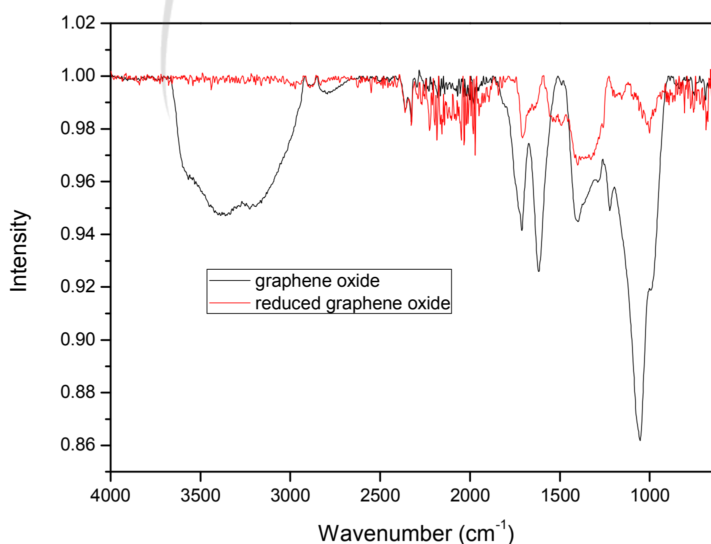


그림 48. graphene oxide와 reduced graphene oxide의 IR spectrum

○ 방향족 화합물로 치환된 나노셀룰로오스 제조

reduced graphene oxide와 파이-파이 상호 작용이 가능한 나노셀룰로오스를 제조하기 위하여 그림 49에서 보여주는 것처럼 phenylisocyanate를 이용하여 나노셀룰로오스를 표면계질 하였다. 상온에서 48시간 반응시켜 표면이 페닐그룹으로 이루어진 나노셀룰로오스를 얻었다.

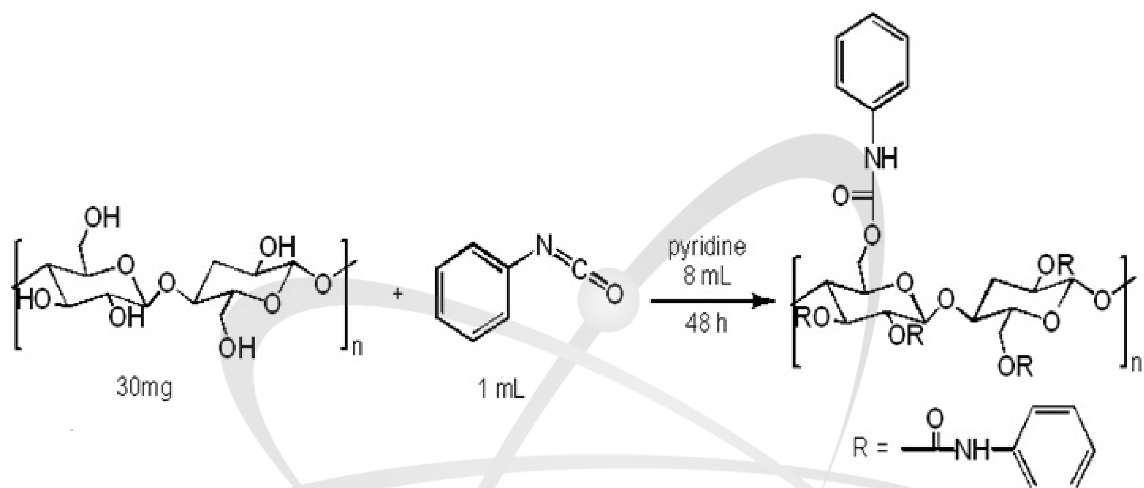


그림 49. phenylisocyanate를 이용한 나노셀룰로오스 표면계질

표면계질된 나노셀룰로오스는 IR spectrum을 이용하여 확인한 결과 nanocellulose의 -OH그룹이 사라지고, 생성된 amide 결합으로 키톤그룹이 1650 ~ 1730cm-1에서 peak이 나타남을 알 수 있었다(그림 50).

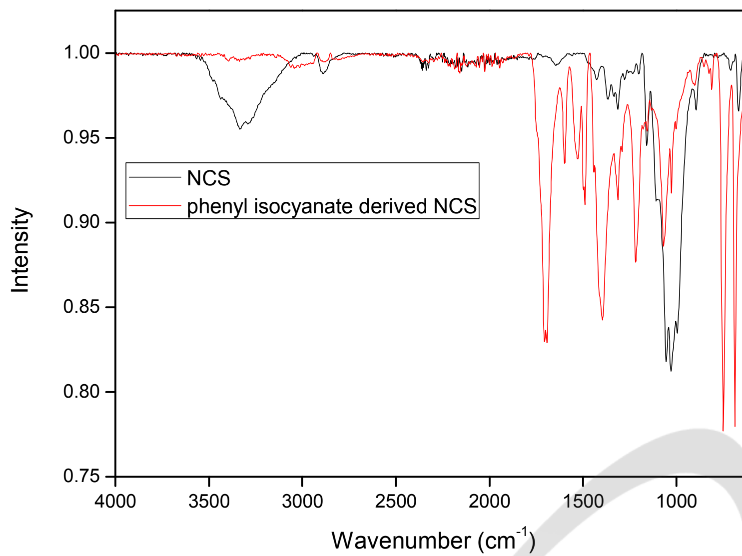


그림 50. 나노셀룰로오스 및 나노세룰로오스 유도체의 IR spectrum

○ reduced graphene oxide와 표면계질된 나노셀룰로오스의 유무기 복합소재 제조

세척된 glass film에 나노셀룰로오스 수용액 및 나노셀룰로오스 유도체 수용액을 스핀 코팅시킨 후 그 위에 각각 reduced graphene oxide 에탄올 용액을 다시 스핀 코팅시켜 건조하였다(그림 51).

KAERI

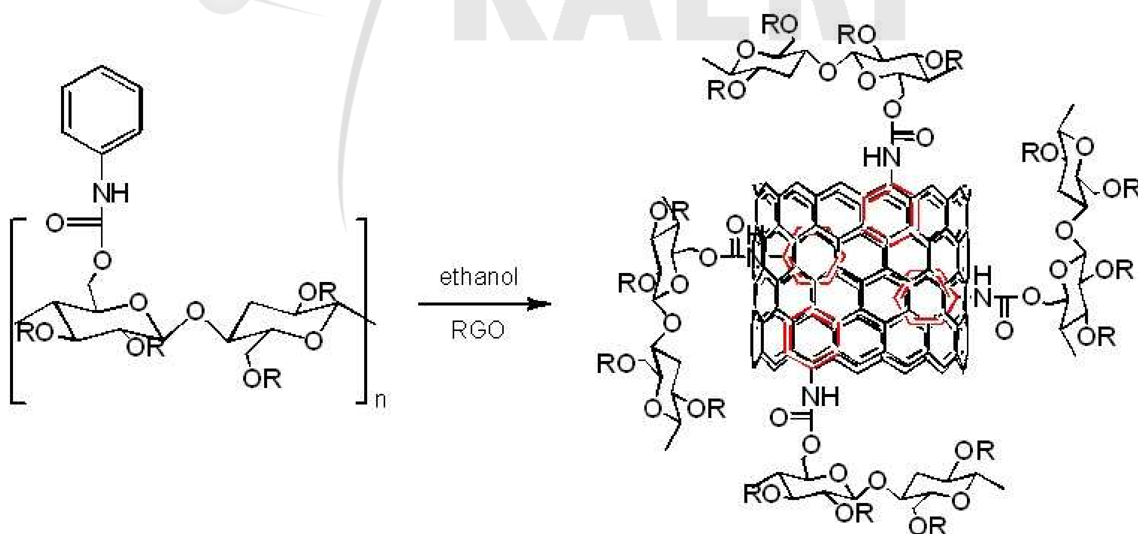
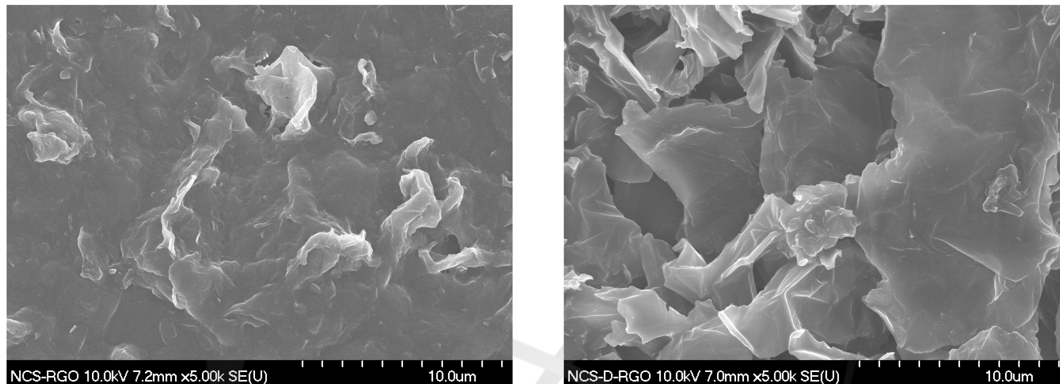


그림 51. 나노셀룰로오스와 그래핀과의 상호결합

합성된 유무기 복합소재는 SEM을 통하여 표면 분석하였다. 그림 52에서 보여주는 것처럼 나노셀룰로오스와 RGO가 혼합된 샘플은 서로 불균일하게 섞여있는 구조인 반면에 나노셀룰로오스 유도체와 RGO가 혼합된 샘플은 유도체 표면위에 RGO가 균일하게 코팅되어 있음을 알 수 있다. 이는 실험에서 가정하였듯이 나노셀룰로오스에 방향족 화합물을 도입함으로써 또 다른 방향족 화합물 구조인 RGO와 파이-파이 상호 작용으로 두 물질간의 균일한 결합을 나타내기 때문인 것으로 보인다.



Nanocellulose/RGO Nanocellulose 유도체/ RGO

그림 52. 유무기복합소재의 SEM 이미지

○ 합성한 유무기 복합소재의 전기적 성질 분석

그림 53에서 보여주는 것처럼 glass film에 코팅된 유무기 복합소재를 가지고 각각 UV spectrum을 측정하였다. 나노셀룰로오스/RGO 소재와는 달리 나노셀룰로오스 유도체/RGO는 250nm 근처에서 강한 흡수 peak을 나타내었다. 이는 나노셀룰로오스 유도체에서 보여주는 peak을 보여주는 것으로 판단된다(그림 54).



그림 53. Glass film에 흡착된 나노셀룰로오스 유무기 복합체

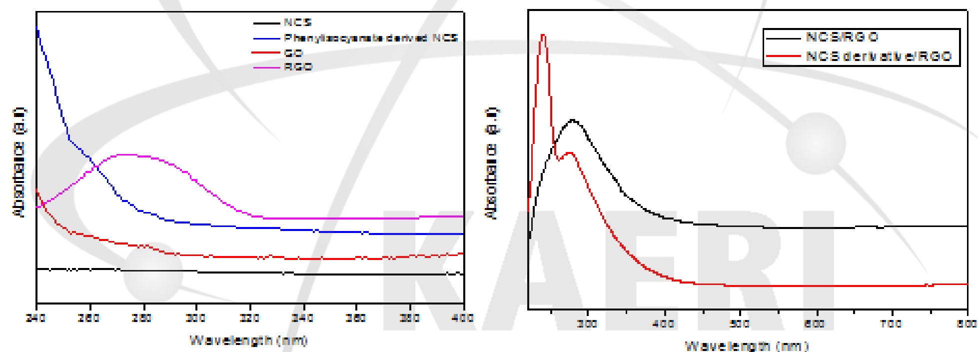


그림 54. glass film에 코팅된 유무기 복합소재의 UV data

이를 바탕으로 각각의 비저항값을 측정을 통해서 전기 전도도 값을 구하였다. 표30을 보면, 나노셀룰로오스 유도체를 이용한 유무기 복합소재의 전기 전도도 값이 상승함을 알 수 있다. 또한 각각의 복합소재에 전자선을 조사한 결과 더 큰 전기전도도 값이 형성됨을 알 수 있었다. 이는 전자선이 조사됨으로써 두 물질간의 결합이 견고해지고, 두 표면 사이에 존재하는 수분 및 공기들을 제거함으로써 전기 전도도 값이 상승해지는 것으로 추측된다.

표 28. 유무기 복합체의 비저항 및 전기전도도 값

유무기 복합체	비저항	전기전도도
nanoellulose/Reduced graphene oxide(graphene)	3.2 MΩ/cm	0.31 μs/cm
Nanocellulose 유도체/Reduced graphene oxide(graphene)	2.0 MΩ/cm	0.50 μs/cm
방사선이 조사된 nanocellulose/reduced graphene oxide(graphene)	2.5 MΩ/cm	0.4 μs/cm
방사선이 조사된 nanocellulose 유도체/ /reduced graphene oxide(graphene)	0.8 MΩ/cm	1.25 μs/cm

3. 나노셀룰오스 표면계질을 통한 분리막 적용 연구

셀룰로오스는 바이오매스로부터 얻을 수 있는 재생가능하고 가장 풍부한 고분자 물질 중 하나이며 거의 무든 식물의 화학 조성분 가운데 30~50%를 차지할 정도로 많은 비중을 차지하고 있다. 특히 셀룰로오스를 통해 얻을 수 있는 나노셀룰로오스는 나노크기 입자의 재료가 가진 특유의 특성을 이용하여 원하는 특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 산 가수분해 공정에서 제거되는 비결정 영역으로 인해 결정성이 크게 향상되고 이로 인해 강도가 크게 증가한다는 장점이 있다. 낮은 열팽창계수 또한 갖고 있기 때문에 전지, 전자 소재로써 전지용 분리막, 디스플레이, 전자종이 등에 이용될 가능성이 있다. 셀룰로오스는 표면에 많은 수산기가 존재하기 때문에 나노셀룰로오스 소재는 화학적 개질을 통해 기능성 신소재로 이용될 수 있다.

이처럼 나노 크기로 만든 셀룰로오스는 biopolymer의 특징과 나노크기가 가지는 장점을 모두 갖춘 재료로서, 복합재의 강화제로 이용하여 기존의 고분자의 물성을 향상시킨 효과를 볼 수 있을 것이라 기대된다. 나노셀룰로오스의 강화제로서의 큰 특징은 지금까지의 강화제와 비교했을 때 적은 양으로도 그 성능이 발휘된다는 것이다.

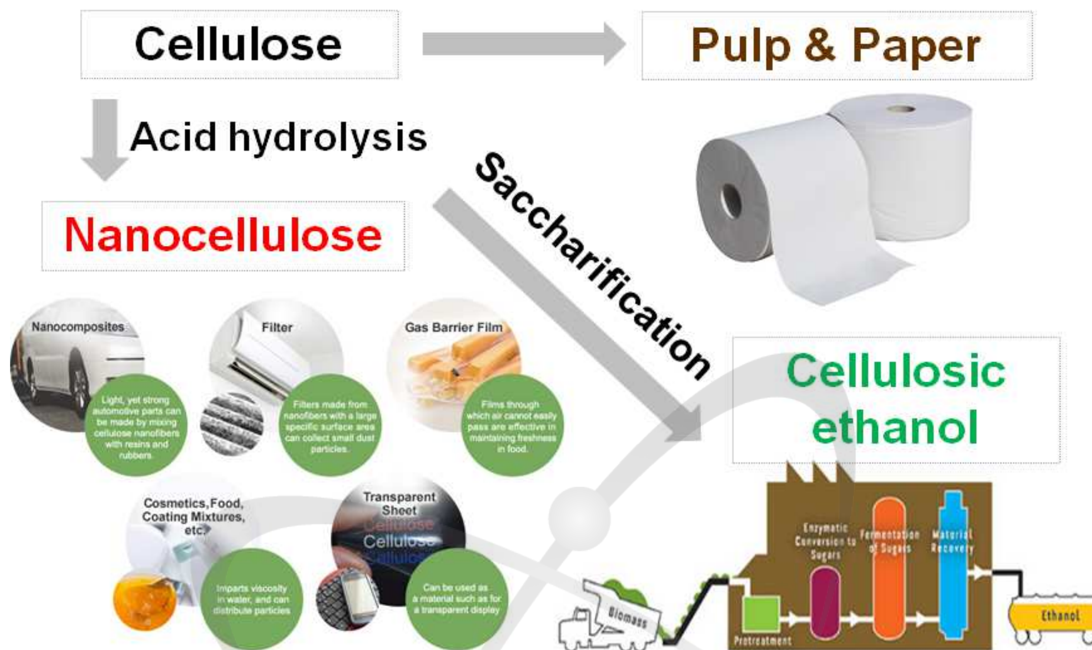


그림 55. 셀룰로오스와 나노셀룰로오스의 적용 사례

정수 및 하폐수 처리기술이 발달됨에 따라 종래의 모래여과 방식에서 분리막을 이용한 막 여과 방식으로 처리기술의 방향이 변화되었다. 막 여과를 통한 정수처리는 각종 오염물질과 원생동물과 같은 물질을 효과적으로 제거하고 화학약품의 사용량을 줄임으로써 비용 절감 및 처리 수질의 향상을 기대할 수 있다. 이러한 분리막 기술은 많은 것이 고려 돼야 하는 고도의 분리기술로서, 그 응용범위가 확대되고 있으며, 꾸준히 주목받고 있는 핵심기술의 하나로서 자리 잡고 있다. PVDF (polyvinylidene fluoride)과 같은 불소계 고분자 소재는 정밀 여과막에 많이 사용되고 있는 소재로 소수성 화학물로서 높은 내구성, 내화학성, 내염소성의 특징이 있다. 높은 화학성 및 내구성으로 인해 정수처리에 사용되기 적합한 반면, 이와 같은 높은 소수성으로 인해 물을 투과하기 어렵다는 단점이 있다. PVDF 등 소수성 분리막은 그 자체로는 물을 투과시킬 수 없으며, 물을 투과시키기 위해서는 보습제를 첨가하거나 에탄올로 기공을 적시는 과정을 선행하여 기공을 적시는 작업을 선행하여야 한다.

본 실험에서는 셀룰로오스에서 황산가수분해 공정을 통해 제조된 나노셀룰로오스를 이용하여 PVDF 멤브레인의 강도와 및 친수 특성을 증가시키기 위해 첨가하였고 친수성인 셀룰로오스와 소수성인 PVDF의 화학적 결합을 유도하기 위해 나노셀룰로오스의 표

면을 관능기인 바이닐기가 포함된 실란기로 개질 하였다.

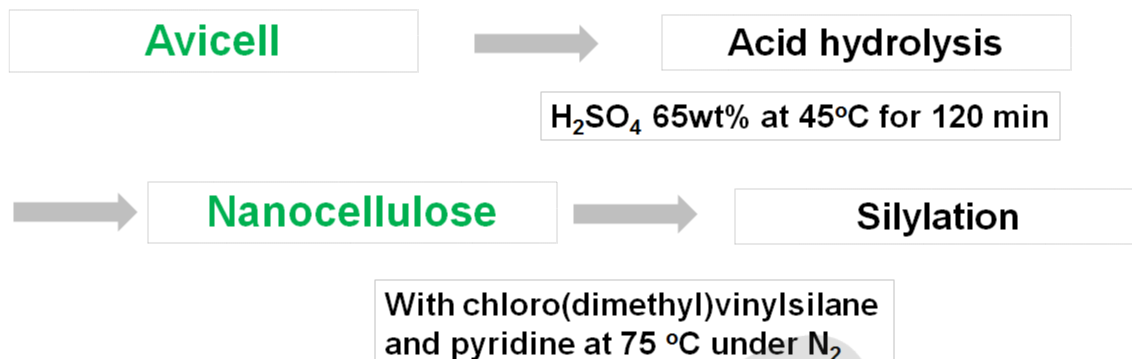




그림 56. 표면 개질된 나노셀룰로오스의 실험 방법

표면개질된 나노셀룰로오스를 PVDF 대비 0.1 ~ 1.0 phr 만큼 DMF용액에 분산시킨 후 PVDF를 첨가하여 나노셀룰로오스/PVDF용액을 제조하였고 이 용액을 캐스팅나이프를 이용하여 캐스팅한 후 물과의 용매교환을 통해 멤브레인을 제조하였다. 아래 그림과 같이 제조된 나노셀룰로오스/PVDF 멤브레인을 전자선 조사하여 PVDF와 나노셀룰로오

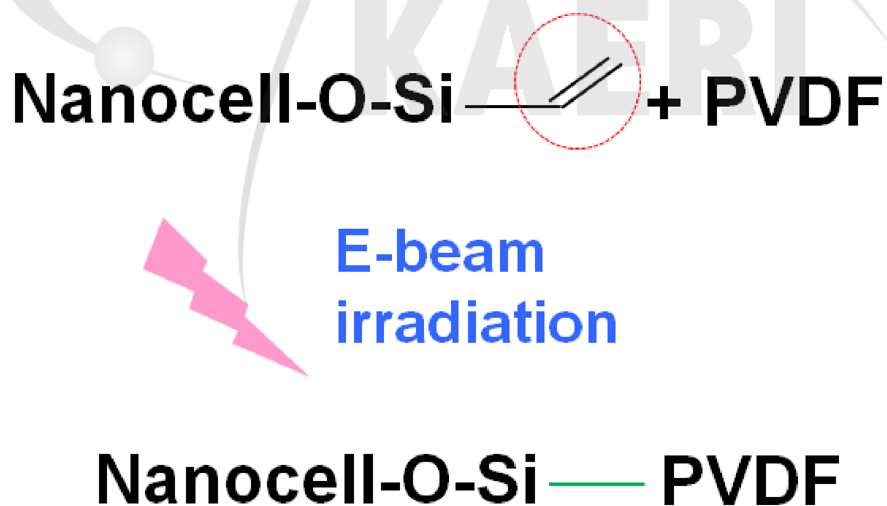


그림 57. 전자선을 이용한 개질된 나노셀룰로오스와 PVDF의 화학적 결합

스의 화학적 결합을 유도하였고 이를 통해 기계적 물성을 향상시키고자 하였다.

그림 58은 나노셀룰로오스와 개질된 나노셀룰로오스의 FT-IR 데이터이다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 피크 모두 셀룰로오스의 전형적인 피크를 갖고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 3,600 cm-1과 3100 cm-1 사이에서 보이는 피크는 전형적인 셀룰로오스 피크인 OH 스트레칭에 의한 것이며, 2,850 ~ 2,970 cm-1의 밴드는 CH2와 CH3 그룹의 CH 진동에 의한 것이다. SiO-H 피크 또한 3600 ~ 3100 cm-1에서 나타나기 때문에 직접적인 비교는 어렵고 나머지 다른 피크들도 셀룰로오스의 피크와 상당부분 겹쳐있다. 상대적으로 바이닐 실란기가 셀룰로오스 함량에 비해 적은 양이 있기 때문에 겹쳐있는 피크의 강도가 증가하는 것을 관찰하기는 힘드나 754 cm-1에서 새로운 피크가 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 이 피크는 Si-CH3 피크로 이를 통해 바이닐기가 함유된 실란이 표면개질이 된 것을 확인 할 수 있었다.

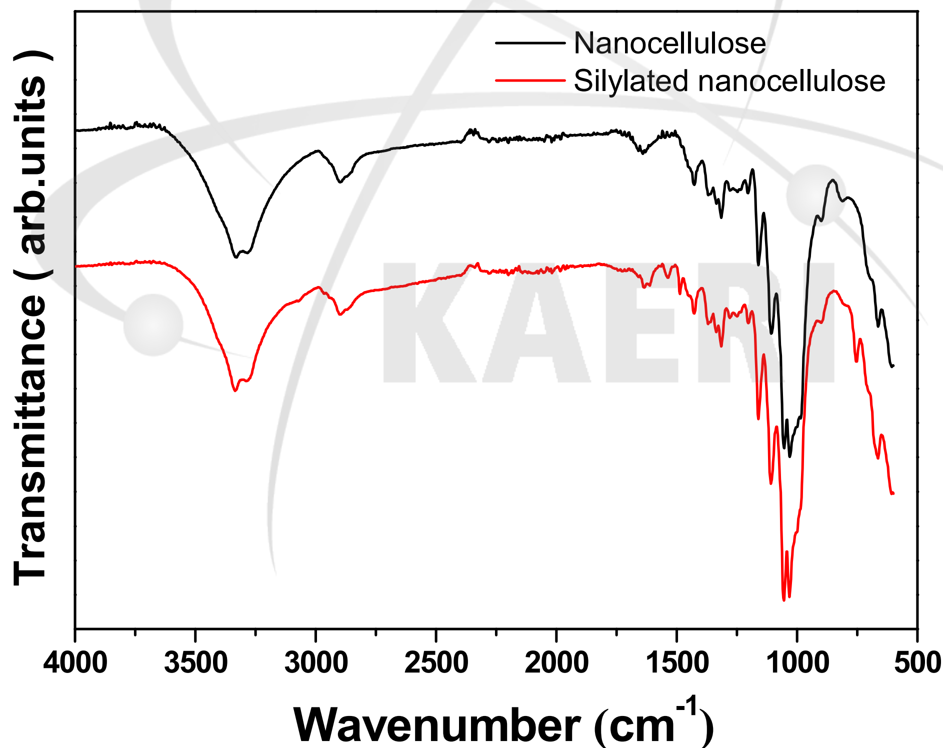


그림 58. 나노셀룰로오스와 개질된 나노셀룰로오스의 FT-IR 데이터

그림 59 개질된 나노셀룰로오스의 EDX 분석결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 셀룰로오스에 함유된 탄소(52.52 at%)와 산소(46.67 at%)를 확인 할 수 있었으며 Si 또한

0.81 at%로 검출 되는 것을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 정확한 정량 분석은 아니더라도 실란기를 확인 할 수 있었으며 이는 FT-IR 결과에서도 알 수 있었듯이 실란기가 나노셀룰로오스에 개질되어있다는 것을 의미한다.

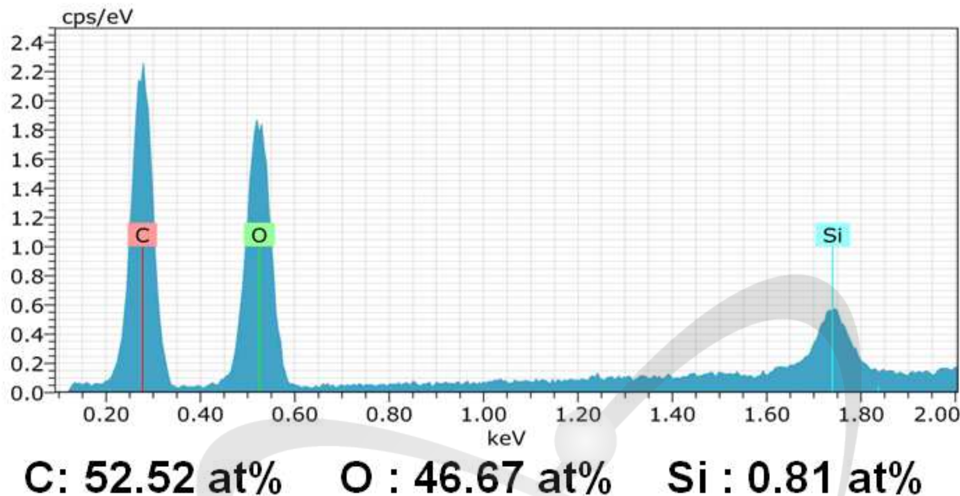


그림 59. 개질된 나노셀룰로오스의 EDX 분석 결과

그림 60은 다양한 양의 나노셀룰로오스가 함유된 PVDF 분리막의 FT-IR 분석 데이터이다. 모든 샘플에서 1000 ~ 1400 cm-1의 파장에서 전형적인 PVDF 물질의 특성을 나타내었다. 나노셀룰로오스의 양은 PVDF의 양에 비하면 미미한 수준이기 때문에 FT-IR 분석결과에서는 나노셀룰로오스의 함량에 따른 피크의 강도변화가 보이지 않는 것을 확인 할 수 있었다.

KAERI

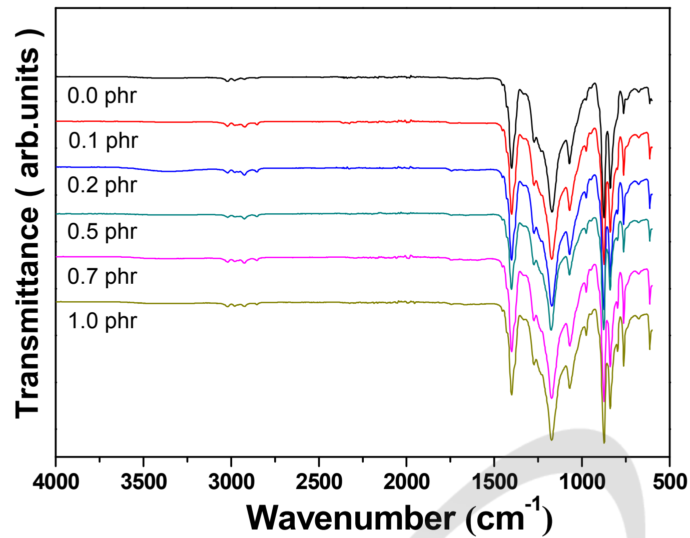


그림 60. 나노셀룰로오스 함량에 따른 나노셀룰로오스/
PVDF 멤브레인의 FT-IR 결과.

그림 61은 나노셀룰로오스가 0.1 ~ 1.0 phr 함유된 PVDF 분리막의 단면을 SEM을 통해 분석한 그림이다. 모든 샘플에서 손가락 형태의 기공(pore)와 스펀지 형태가 동시에 있는 것을 확인 할 수 있었으며 나노셀룰로오스의 함량이 분리막의 두께 및 기공의 성질을 변화하지는 않는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 나노셀룰로오스의 뭉침 현상을 관찰 할 수 없었으며 나노의 작은 크기로 인해 형태 변화에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

KAERI

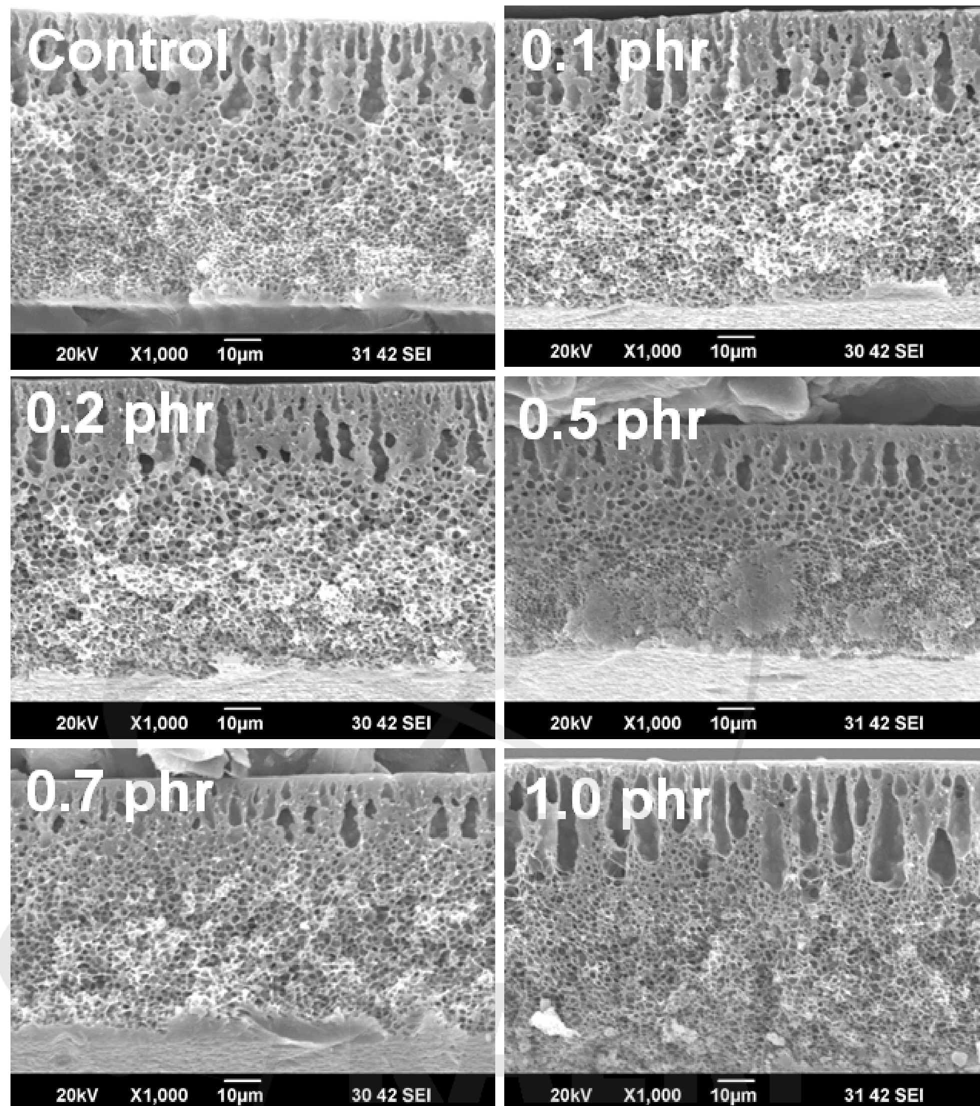


그림 61. 나노셀룰로오스 함량에 따른 나노셀룰로오스/PVDF 멤브레인의 단면

그림 62는 나노셀룰로오스 함량에 따른 나노셀룰로오스/PVDF 분리막의 접촉각 데이터이다. 접촉각은 물질의 친수성을 나타내는 지표로 쓰이고 있으며 분리막의 친수성 변화를 확인하기 위해 접촉각 측정을 수행하였다. 상대적으로 워낙 적은 양의 나노셀룰로오스가 첨가되었기 때문에 급격한 접촉각 변화는 발견할 수 없었으나 나노셀룰로오스 함량이 증가할수록 접촉각의 값이 작아지는 경향을 확인 할 수 있었다. 낮은 접촉각은 보다 높은 친수성을 의미한다. 이러한 친수성 증가는 물을 투과시키는 분리막에서 투과효율을 증대시킬 수 있을 뿐만 아니라 막이 오염되어 오염물에 의해 기공이 막혀버리는 현상을 감소해주는 역할을 수행한다. 나노셀룰로오스의 함량이 증가함에 따라 친수성이 증가하고 이를 통해 분리막 성능 향상을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

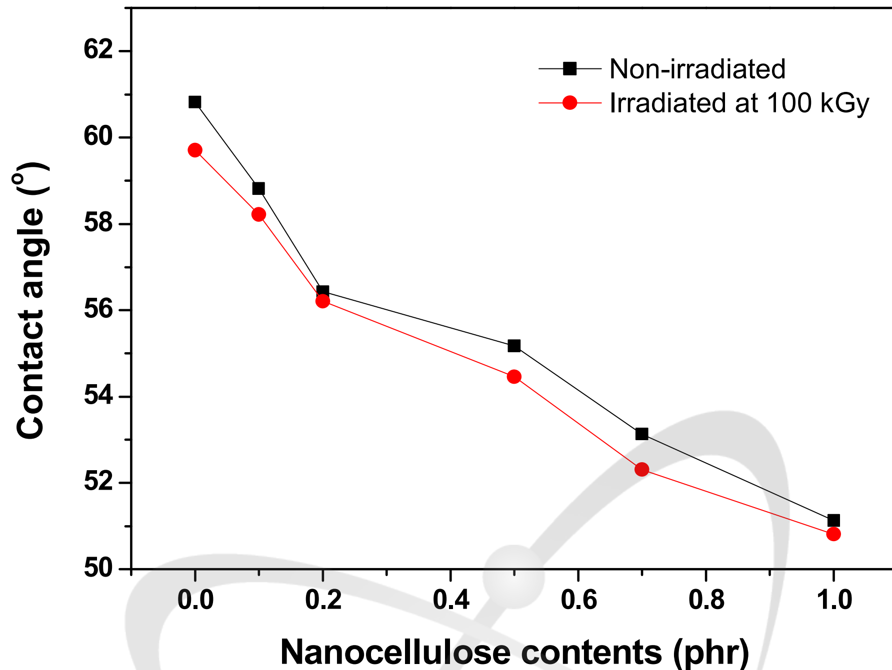


그림 62. 나노셀룰로오스의 함량에 따른 나노셀룰로오스/PVDF 분리막의 접촉각

결정 부분만 남겨진 나노셀룰로오스는 높은 강도와 탄성등의 특성 때문에 분리막 소재에서 많은 잠재력을 가지고 있다. 아래 그림은 나노셀룰로오스 함량에 따른 나노셀룰로오스/PVDF 분리막의 인장강도를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 나노셀룰로오스 함량이 증가할수록 분리막의 강도가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 결정역영의 셀룰로오스는 매우 큰 강도를 갖고 있다고 알려져 있으며 황산으로 제조된 나노셀룰로오스의 경우 큰 결정영역을 갖고 있기 때문에 본 실험에서 사용된 나노셀룰로오스의 함량이 증가할수록 분리막의 강도가 증가된 것으로 판단된다. PVDF 의 친수화를 증가시키는 방법으로 나노무기입자인 TiO2, SiO2등을 블랜딩 하는 방법이 있으나 이는 친수성을 증가시키는 장점이 있지만 강도가 감소한다는 단점이 있다. 나노셀룰로오스는 친수성과 강도를 둘 다 향상시킬 수 있다는 점에서 분리막 강화제로서 적합한 소재라고 사료된다.

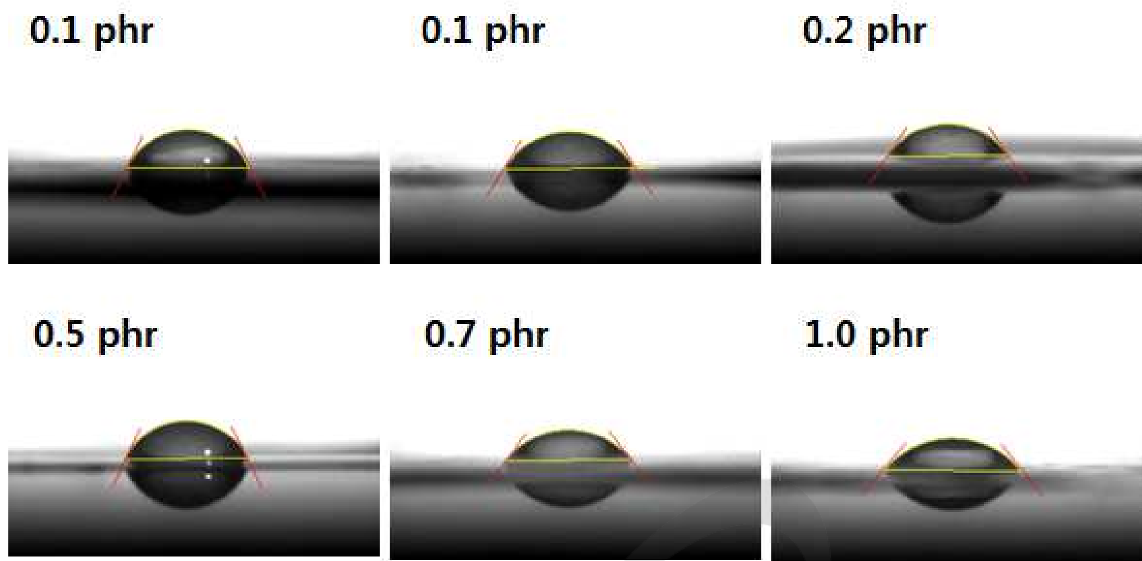


그림 63. 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 접촉각 변화

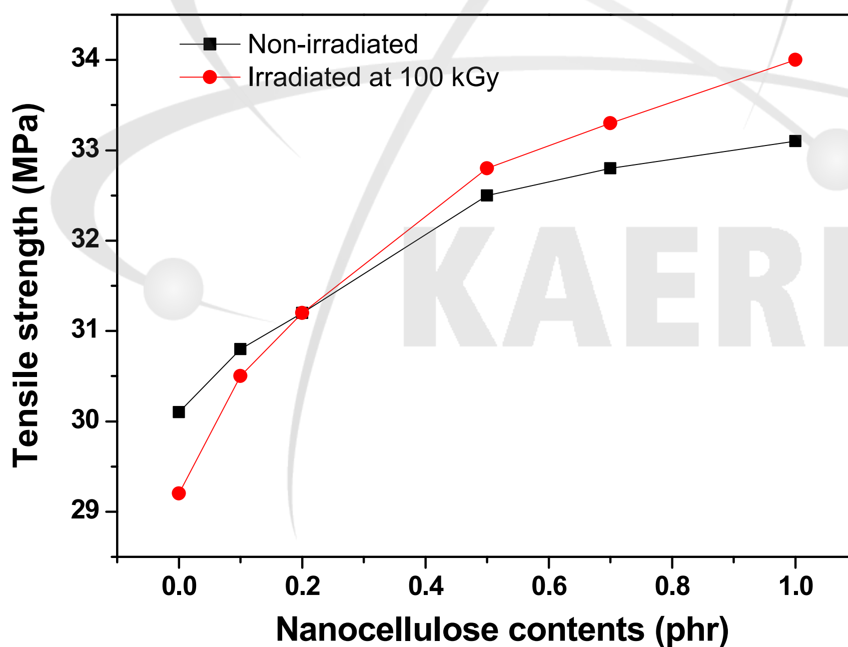


그림 64. 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 인장강도 변화

그림 65는 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 수투과도 결과이다. 일반적으로 친수성 물질이 혼합되면 막의 수투과도는 증가되는 경향이 있다. 반면 부풀어 오르는(swelling) 물질의 경우 막의 기공을 막아 오히려 수투과도가 감소할 수가 있다. 나노셀룰로오스의 경우 함량이 크지 않아 뭉침 현상이 없고 기공을 막지 않는 것으로 사료되며 접촉각 특성에서 볼 수 있듯이 친수성 특성으로 인하여 함량이 증가함에 따라 수투

과도가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

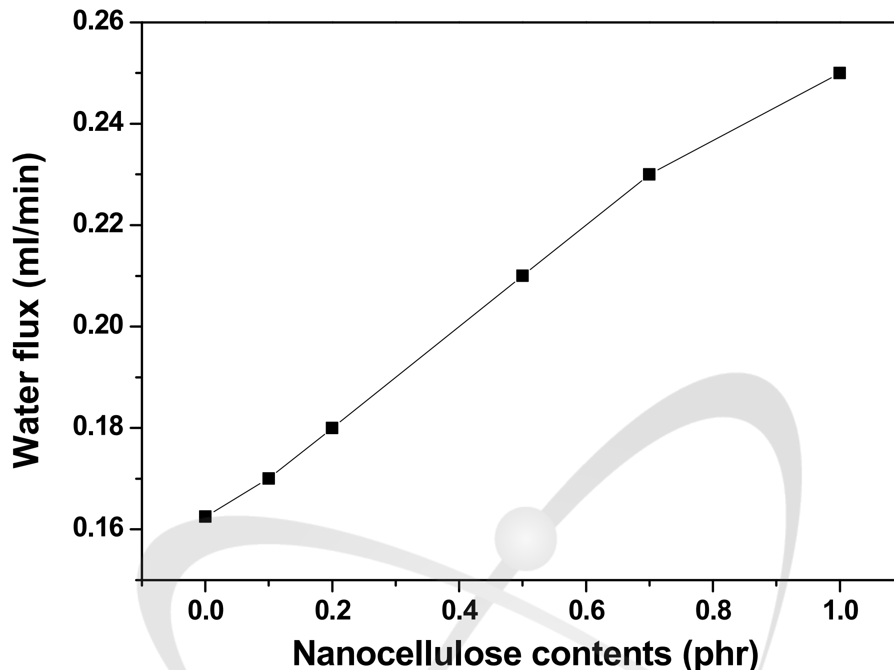


그림 65. 나노셀룰로오스 함량에 따른 분리막의 수투과도.

제 6절. 폐목재 및 식물자원을 이용한 섬유화 기술개발

오늘날 급격한 경제성장과 산업화로 인한 환경문제들은 환경보전 및 자원 재활용에 대한 인식을 변화 시켰으며, 에너지 절약 및 자원의 효율적인 이용이라는 관점에서 보면 활용 가능한 자원의 재이용은 시급히 해결해야 할 과제이다 이에 따라 국내에서도 에너지원 및 물질재활용 자원으로서 폐목재에 대한 인식이 크게 변화하고 있다1)

2005년 현재 국민 1인당 목재소비량은 0.6m3/인 이고, 목재자급율은 8.6%로 목재 대부분이 수입에 의존하고 있다.53) 세계 각국은 지구환경보호를 하기 위하여 여러 가지 제도를 시도하고 있다. 이러한 에너지 고유가와 목재수입의 문제 등에 처한 현실에서 국내 폐목재에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다.

우리나라는 1990년대 말부터 폐목재 재활용에 관한 연구가 시작되었으며,3,4) 2000년대에 들어와 환경부의 주요 정책은 자원순환사회 구축에 초점을 두고 진행되고 있다. 2005년 2월부터 기후변화협약에 의한 교토의정서가 정식 발효되면서, 카본뉴트럴 작용으로 인한 CO2 흡수저장원인 목재자원의 순환이용은 더욱 중요한 의미를 갖게 되었고 폐목재의 적절한 재활용 및 에너지 이용에 대한 관심이 증가되고 있다.

폐목재 자원의 재활용 및 에너지 이용을 극대화하기 위해서는 무엇보다도 현행 폐목재 처리시스템 및 관련 제도의 현황과 문제점을 파악하여 폐목재의 효율적 관리 및 적정 재활용을 위한 제도적 방안마련, 기술개발지원, 유통체계확립, 현장관리체계의 정비 등이 필요하다, 국내에서 사용된 목제품은 1997년의 경우 연간 13,694천 m3에 이르며 이 중 79.9%인 10,946천 m3의 목제품이 각종 사업현장에서 폐목재로 발생되었다. 발생된 폐목재는 국내 삼림의 연간 임목축적 증가량 15,000천 m3의 목제품이 각종 사업현장에서 폐목재를 금액으로 환산하면 약 44억불에 이르고 있다.1)

지금까지의 국내 폐목재 관련 연구는 폐목재 재활용에 대한 연구가 주를 이루었으며, 현재 발생되고 있는 폐목재량을 정리하고 이를 바탕으로 장래 발생량에 대한 추이 및 재활용에 따른 가치 추정에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 폐목재에서 셀룰로오스를 추출하여 이를 섬유화 하려고 한다.

1. 셀룰로오스를 이용한 섬유화 연구

셀룰로오스는 면, 마, 목재 등에 포함된 식물체의 대부분을 형성하는 천연고분자로서 지구상에서 가장 풍부한 자원 중 하나로 환경에 무해한 생분해성 특성을 가지며 인체에 무해한 환경적합성 천연소재이다. 최근 들어 환경에 무해한 자원의 개발에 부응하여 셀룰로오스 섬유에 대한 많은 연구가 이뤄지고 있으며, 특히 목재 펄프로부터 얻은 셀룰로오스 섬유는 100년 전부터 개발되어 상품화 되어 오고 있다. 셀룰로오스는 ester 및 ether 반응에 의해 많은 유도체 화합물을 만들 수 있으며, 섬유뿐만 아니라 필름과 같은 환경친화성 성형물을 제조하기 위한 원료물질로 사용되어 왔다. 셀룰로오스 산업은 소재의 이러한 환경친화성 및 천연성에도 불구하고 100년 전에 개발되어 상업화된 비스코스 공정에 의한 레이온계 섬유와 필름 제조공정은 인체 및 환경에 유해한 이황화탄소와 같은 독성물질을 사용하여 대표적인 공해산업으로 분류되어 왔다. 따라서 비스코스 공정에 의한 공장은 1980년대 이래 세계적으로 폐쇄되고 있는데, 국내에서도 직업병 및 환경오염 문제로 인하여 1993년도에 완전 폐쇄되었다. 따라서 선진국에서는 비스코스 공정의 직업병 및 환경오염 문제를 해결하기 위하여 셀룰로오스의 무독성 용매를 사용하는 환경친화성 셀룰로오스계 섬유를 개발하기에 이르렀다. 무공해 공정에 의한 셀룰로오스 신소재 섬유의 용제 방사기술은 Akzo에 의해 세계 최초로 개발되어 기초기술 및 중요 제조기술이 1978년부터 1980년대 초에 특허화 되었다.5) 그 후, Azko사는 1987년에 오스트리아의 Lenzing사 및 1990년에 영국의 Courtaulds사와 각각 라이센스 계약을 체결하였다. 1993년도에 영국 Courtaulds사는 세계 최초로 년 18,000톤 규모의 셀룰로오스 신소재 섬유공장을 미국의 알라바마 주에 건설하여 상업생산에 성공함으로써 21세기 꿈

의 섬유소재로 전망되는 리오셀 신소재 섬유가 등장하게 되었다. 무공해 공정에 의한 셀룰로오스 신소재는 면, 필라멘트, 필름, 분리막 및 공섬유(hollow fiber) 등으로 활용될 수 있으며, 분리막 및 공섬유는 수질정화용 및 혈액정화용 등 환경복지용 신소재로 사용이 기대되고 있고, 필름 소재로는 식품포장용 및 생분해 가능한 농업용으로도 그 이용이 확대되고 있다. 셀룰로오스 면소재는 기존의 셀룰로오스계 섬유와 차별화된 특성을 보임으로써 미국 FTC(Federal Trade Commision)에 의하여 "리오셀(Lyocel)"로 명명되었다. 리오셀 셀룰로오스 섬유는 자연산 펄프와 독성이 낮은 아민옥사이드계 용매를 사용하여 제조된 환경 친화성 소재로서, 그 수요는 매년 크게 증가하고 있다. 아민옥사이드 용매계에 의한 환경친화성 셀룰로오스 섬유는 세계적으로 영국 코톨즈사와 오스트리아 렌징사만이 각각 독자적인 공정에 의하여 리오셀 섬유를 개발하여 상용공장을 건설하여 생산판매를 시작하였다.

영국 코톨즈사는 아민옥사이드 비용매와 셀룰로오스 펄프의 예비혼합물을 팽윤시킨후 박막증발기에서 농축시켜 셀룰로오스 용액을 제조하여 이로부터 섬유를 제조하는데 1993년 세계 최초로 텐셀(TENCEL®)이라는 상품명으로 시판, 상업화에 성공하였다. Lyocel 셀룰로오스 면 신소재는 1993년 영국 코톨즈 사에서 상업생산 시작 당시 이미 2002년도에 10만톤이 생산될 것으로 예측되었으나 큰 수요의 확대로 급신장하여 1997년도에 이미 10만톤이 생산되었으며 2000년도에는 약 20만톤(약 $8.1억)이 생산된 바 있다. 코톨즈사는 1996년 미국 알라바마주 모빌에 25,000톤 규모의 제 2공장을 건립하여 미국 공장에서만 43,000톤 규모의 생산능력을 보유하게 되었으며, 이어서 1997년 말경 신기술개발로 기존 생산시설을 55,000톤 규모까지 늘렸으며, 이 신기술을 적용시켜 1997년 말 영국 그림즈비에 43,000톤 규모의 공장을 새로 건립함으로써 년 98,000톤 규모의 생산능력을 보유하게 되었다. 또한, 1997년 4월 네덜란드 악조노벨사와 공동으로 5천톤 규모의 리오셀 필라멘트(상품명: NewCell) 상업화 연구에 착수하여 시제품을 출시하였다. 리오셀 셀룰로오스에 대한 기술개발은 울 제품과의 혼방을 위하여 최근에 방사과정에서 화학약재로 코팅가공처리하여 기존 리오셀의 문제점인 필링발생을 억제한 피브릴이 없는 새로운 섬유(상품명: TENCEL A100)를 개발하기에 이르렀다. 이 섬유는 1.25와 1.4dtex의 두가지 규격으로 시판되고 있는데 앞으로 생산량은 전체 생산량의 20~30%의 비중을 차지할 것으로 알려졌다.

한편, 렌징사는 농축형 압출기내에서 예비혼합물을 농축시켜 셀룰로오스 용액을 만든 후, 섬유를 제조하는데 코톨즈사 보다 늦은 1996년 상업공장을 설립하고 리오셀(Lyocell®)상품명으로 시판하기에 이르렀다. 1997년 7월 자국에 12,000톤 규모의 리오셀 섬유(상품명 : Lyocell)를 생산하기 시작하였으며, 1999년경에 20,000톤 규모로 증설할 것으로 알려졌다. 이외에 대만의 Formosa와 독일의 Zimmer사가 파일럿 플랜트를 가동 중에 있다. 코톨즈사의 텐셀이 기계적으로 가해진 크림프을 가지고 있는데 비하여

렌징사의 리오셀 면섬유의 특징은 천연크림프를 가지고 있으며 부드러운 촉감을 주고 있다. 리오셀 섬유에 대한 세계적 동향은 양사를 주축으로 생산규모를 대폭 늘리면서, 지속적으로 신소재 개발에 주력하여 왔으나, 현재는 오스트리아 렌징사가 상기 코틀즈사의 텐셀(TENCEL®) 부문을 흡수하여 전 세계 리오셀(Lyocell) 시장을 독점하고 있다.

국내에서는 리오셀 섬유의 소비량이 매년 급증하여 1994년 영국 코톨즈사 제품인 텐셀 200톤을 수입한 이래 95년도에 2,000톤, 96년도에 5,000톤을 수입하는 등 매년 수요가 증가되고 있다. 또한, 1997년도에 삼성물산이 렌징사의 리오셀을 500톤 수입하였다. 1997년에 동국방직, 대농, 방림방직, 효성물산 등에서는 5,000톤($2천만) 규모의 리오셀 섬유를 수입하여 가공처리 후 수출함으로써 약 2,700억원의 매출효과를 이룩하였다.

1989년부터 한국과학기술연구원은 무공해 공정에 의한 셀룰로오스 신소재 개발연구를 수행하였으며, (주)한일합섬은 한국과학기술연구원과 1994년도부터 공동으로 환경친화성 셀룰로오스 신소재 개발에 관한 공업화 연구에 착수하여 파일럿 규모의 생산공정을 개발하였다. 이 공업화 연구를 바탕으로 2001년도에 상업화에 성공하여 “Hanil Lyocell ®”이라는 상품명으로 시판하기 시작하였다. 이 공정기술은 이미 PCT특허로 등록된 상태이며 외국의 기존공정보다 더 우수한 독자적 공정으로 평가되고 있다. 이미 리오셀 섬유를 시판하고 있는 선진 2개국과의 기술을 비교하여 본다면, 상업화 시설면에서 3~4년 뒤졌지만 공정기술 분야는 선진 2개국의 기술수준을 다음과 같이 능가한다.

① 용매 회수 및 펄프 용해의 에너지가 더 적게 든다.

② 원료의 분해가 더 적다.

③ 소량 다품종 생산이 유리하다.

비스코스 공정에 의한 셀룰로오스 섬유가 1996년도에 세계적으로 280만톤(약 $80억)이 생산되었으며, 원진레이온이 폐쇄된 이래로 국내에서도 1995년에 비스코스 셀룰로오스 섬유 6.08만톤(약 $4억9천만)과 직물 7.2만톤(약 $4억3백만)등 매년 전량 수입에 의존하고 있다. 국내에 수입된 셀룰로오스 섬유는 가공되어 1995년도에 섬유로 0.87만톤(약 $4억4천만) 및 직물로 9.85만톤(약 $9.9천만)이 수출되었을 뿐만이 아니라 셀룰로오스 섬유류 제품수출(약 $17억 상당)에도 기여하였다. 따라서 향후 상기 비스코스 셀룰로오스 섬유의 점진적 대체와 신소재 섬유의 우수한 물성에 따른 소비자 수요증대로 인한 셀룰로오스 신소재 섬유의 시장 성장성은 매우 큰 것으로 예측되고 있다.

리오셀 섬유의 특성은 기존 레이온 섬유보다 2배 이상의 강도를 지니고 있다 (표 31). 특히 강도가 우수하여 세탁시 수축 및 구김이 적다. 또한 천연소재로서 착용감이 부드럽고, 흡습성, 드레이프성이 뛰어나다.

표 29. Comparative fiber properties.

	Tencel	Viscose	Modal	Cotton		Polyester
				Middling	Egyptian	
Denier (dtex)	1.7	1.7	1.7			1.7
Tenacity (cN/tex)	40-42	22-26	34-36	20-24	24-26	55-60
Elongation(%)	13-15	20-25	13-15	7-9	7-9	25-30
Wet Tenacity(cN/tex)	34-38	10-15	19-21	26-28	30-34	54-58
Wet Elongation(%)	16-18	25-30	13-15	12-14	12-14	25-30
Wet Modulus (at 5% extension)	270	50	110	100	110	210
Moisture Regain(%)	11.5	13	12.5	8	8	0.5
Water Imbibition(%)	65	90	75	50	50	3

이러한 특성을 지닌 리오셀 섬유는 환경친화성 섬유로 인식되면서 자켓류, 바지류, 셔츠, 내의류등 고급 의류용 소재로 사용되고 있다. 특히, 강도 및 탄성계수가 우수하여 폴리에스터 및 면의 영역까지 적용가능하며, 부직포 및 산업자재용 필라멘트 사 등 환경산업용 소재로 사용될 수 있다. 이러한 이유로 선진국은 현재 10만톤 규모의 생산량을 15만톤으로 크게 늘리고 있을 뿐만 아니라 신규영역을 개척하기 위한 새로운 기술개발을 계속하고 있다. 최근에도 울 혼방용 텐셀 A-100을 비롯하여 리오셀 필라멘트 사 개발 등 신기술 개발이 이루어지고 있다. 리오셀 섬유의 가격은 기존 비스코스 레이온이 2~2.5＄/kg인데 비하여 3.0~4.5＄/kg로 고부가가치 소재이다.

셀룰로오스는 자연계에서 가장 많이 분포하고 있는 천연자원 중 하나로 매년 수천억톤씩 생산되며, 하나의 분자단위의 글루코스로 분해되어 결국 환경에 무해한 생분해성으로 변하고 인체에 무해한 환경적합성 천연소재이다. 따라서 미래의 에너지, 화학약품 또는 식량 등의 자원으로서 식물체의 셀룰로오스 성분을 활용하려고 하는 기술개발이 이루어지고 있다. 그 중 섬유 분야에서 많이 이루어지고 있다.7) 그러나 셀룰로오스의 특성상 가공을 용이하게 하기 위해서는 셀룰로오스를 녹이거나 용해시켜 용액상태로 만들어야 하는데, 셀룰로오스는 분자 간, 분자 내의 응집력이 강해서 그것을 용액상태로 만들기가 힘들다. 이런 것들이 셀룰로오스를 사용하는데 장애가 되고 있다. 또한 이런 셀룰로오스를 용융시켜 가공할 수 없기 때문에 용매를 이용한 가공이 시도되어 왔으며 그 대표적인 예가 비스코스 공정이다.8)비스코스 공정은 경제적이어서 전체 인견의 90%이상이 이 공정에 의해 제조되고 있다. 그러나 기존의 제조공정은 셀룰로오스를 용해시키

기 위해서 셀룰로오스 크산트산 나트륨 같은 유도체를 합성하여 성형 후 재생하므로 유독한 화학 약품을 다량 사용하여 인체에 좋지 못할 뿐 만 아니라 공해를 유발시켜 선진국에서는 이미 대부분 생산 공장이 폐쇄 되었다.9)지난 10년간 레이온의 전체 생산량은 24%가량 감소하였는데 미국, 유럽, 일본은 50%정도 감소되었지만, 기타 후진 개발도상국은 오히려 생산량이 2배로 늘었다. 이러한 현상은 공해산업 성격의 비스코스 공정이 빠르게 후진국 쪽으로 이전되었음을 알 수 있는 부분이다. 그러나 최근에 셀룰로오스 용매들이 발견됨에 따라 셀룰로오스계 신 섬유 개발이 기대되었으며 섬유를 얻을 수 있게 되었다. 현재까지 발견된 셀룰로오스 용매 중 각광을 받고 있는 것이 NMMO(N-Methylmorpholine- N-oxide)이며, 이것은 셀룰로오스를 직접 용해시키는 용매이고 섬유 제조공업에 이용되고 있다.

셀룰로오스의 용매로 사용되는N-methylmorpholine N-oxide(NMMO) 는 그림 78과 같다.10,11) 그림 66에 있는 NMMO의 구조를 살펴보면, N-O 다이폴의 작용으로 산소 원자가 강한 음전하를 띄고 있는 것을 알 수 있고, 강한 산소 음이온은 물이나 알코올류에 많이 존대하는 하이드록시(-OH) 그룹과 결합을 매우 잘 할 수 있다.12) 이러한 NMMO의 성질은 NMMO가 셀룰로오스에 많이 존재하는 하이드록시 그룹 사이의 강한 수소결합과 새로운 결합을13) NMMO는 보통 수화물(hydrate)로 존재를 하는데, 수화도는 NMMO와 물의 몰 비이고, n으로 표시를 하는데, 수화도 n에 따른 NMMO의

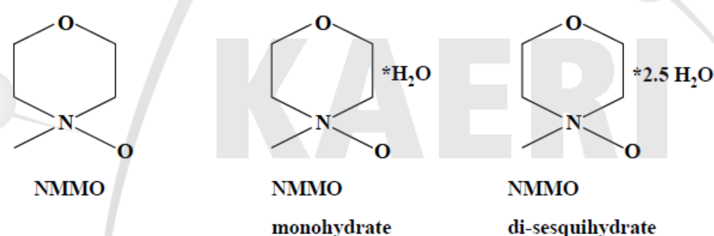


그림 66. Chemical structure of anhydrous NMMO and its hydrates

녹는점 및 셀룰로오스 용해도가 달라지게 된다. 무수 NMMO의 경우 녹는점이 180˚C 정도이고, 셀룰로오스의 용해도는 35wt% 정도이다. 이수화물 (n=2) NMMO의 경우 녹는점은 53˚C, 용해도는 3 wt% 정도로 차이가 많이 나는 것을 알 수 있다. 무수화물의 경우, 셀룰로오스를 많이 녹일 수 있으나, 많은 양의 셀룰로오스로 인해 점성이 크게 증가하고, 고온의 환경이 필요하기 때문에 제품으로 만들 때 어려움이 따른다. 보통 공정에서는 단수화물(n=1, monohydrate) NMMO를 사용하는데, 단수화물 NMMO는 녹는점이 78˚C이고셀룰로오스의 용해도가 11~13 wt%로 적당한 용해도를 가지기 때문이

다.14,15) N-methylmorpholine N-oxide(NMMO) 유기용매를 사용하여 제조된 셀룰로오스 섬유는 상업화된 지 얼마 되지 않은 섬유이지만 새로운 의류용 소재로서 각광을 받고 있다. NMMO 유기용매계에 의한 셀룰로오스 섬유는 인장성질이 우수하여 타 섬유와 혼방성이 쉽고, 특히 제조공정에 사용된 NMMO 용매는 밀폐형 회수공정에 의하여 재사용되는 등 환경오염을 유발할 가능성이 적기 때문에 차세대 에콜로지 섬유로 불리고 있다. 이처럼 NMMO 유기용매를 사용하여 제조한 셀룰로오스 섬유는 의류용뿐 만 아니라 장차 산업용 소재로서 광범위하게 사용될 신소재로서 주목받고 있다. NMMO 용매계 셀룰로오스 섬유는 viscose rayon보다 물성이 더 우수하여 기존 rayon 소재를 대체할 유일한 셀룰로오스 섬유로 인식되고 있다. 따라서 NMMO 용매계에 의한 셀룰로오스 섬유는 환경적합성 섬유이면서 시장성을 동시에 지니고 있다.(16-18)

세계적으로 셀룰로오스 섬유는 환경라운드 시대를 맞이하여 에너지 소모가 적은 저에너지 및 무공해 공정에 의한 환경 친화적인 셀룰로오스 섬유를 요구하고 있으며, 소비자들 또한 인간 친화적인 천연섬유소재를 점차 선호하고 있다. 이러한 요구에 부합하는 공정에 의해 제조된 섬유가 리오셀 섬유이다. 무공해 공정에 의한 리오셀 신소재 제조 공정을 비스코스 공정과 비교하면(표 32), 리오셀 섬유 제조공정은 생산과정에서 유해물질을 전혀 발생시키지 않으며, 셀룰로오스 펄프를 용해시키기 위하여 사용된 아민옥사이드계 용매는 전량 회수되어 재사용되는 완전 밀폐식 순환공정으로 전체 6개 공정을 거치면서 2시간 이내에 신소재 섬유나 필름이 생산되는 에너지 절약형 생산구조를 갖는 공정이다. 반면에 비스코스 공정은 총 12개 공정을 거치면서 15일 만에 제품이 생산되고 있다. (그림 67.)

따라서 국내 원진레이온이 폐쇄된 이래 전량 수입에 의존하는 비스코스 레이온의 수요를 대체하고, 또 새로운 환경친화성 고부가가치의 신소재로서 국내 및 세계시장에서 점차 확고히 자리매김 하려고 한다. 이를 통해 고성능 셀룰로오스 섬유(Lyocell)를 개발하여, 종래의 의류용 섬유소재 뿐만이 아니라, 아라미드섬유나 고강도 PE 섬유들 슈퍼섬유를 대체하는 초고강도 신섬유를 개발하고, 탄소섬유의 전구체 섬유로 이용하고자 한다.



그림 67. Process of Rayon and Lyocell

표 30. Properties of Rayon and Lyocell

	기존 비스코스 공정	Lyocell 공정
공 정	복잡(10~15일)	단순(2시간 이내)
용 제	간접용제(화학적 변화)	직접용제(물리적 변화)
작업환경	직업병 유발가능 (CS2.H2S)	직업병 유발 요인 없음
공 해	대기 및 수질 오염원 발생	오염원 없는 환경 친화적
비 고	공장폐쇄 및 후진국 이전	선진국 도입 및 증설 예상

KAERI

가. 그래핀 옥사이드를 포함한 리오셀 섬유

그래핀 옥사이드(Graphene Oxide)는 흑연을 한 층의 Graphene으로 만드는 방법 중에서 화학적 방법에 사용되는 중간물질이다. 화학적으로 그래핀(Graphene)을 만드는 방법은 흑연을 강산에서 산화시키게 되면 흑연 층간에 카르복실기, 에폭시기, 하이드록실기, 등의 작용기가 생성된다. 이러한 작용기들은 흑연 층간을 띄워주는 역할을 하게 된다. 이 물질을 그래파이트 옥사이드(Graphite Oxide)라 한다. 이렇게 만들어진 그래파이트 옥사이드(Graphite Oxide)를 초음파 등으로 단일층으로 박리한 것을 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 라 한다. 그 다음 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide)는 Hydrazine, 강 알칼리 등을 이용한 화학적 환원에 의해 그래핀을 만들어나, 높은 열을 이용한 열적 환원에 의해 그래핀을 제조한다.22-25) 아래의 그림 68은 화학적 처리방법을 통해 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide)가 제조되는 공정을 보여준다.

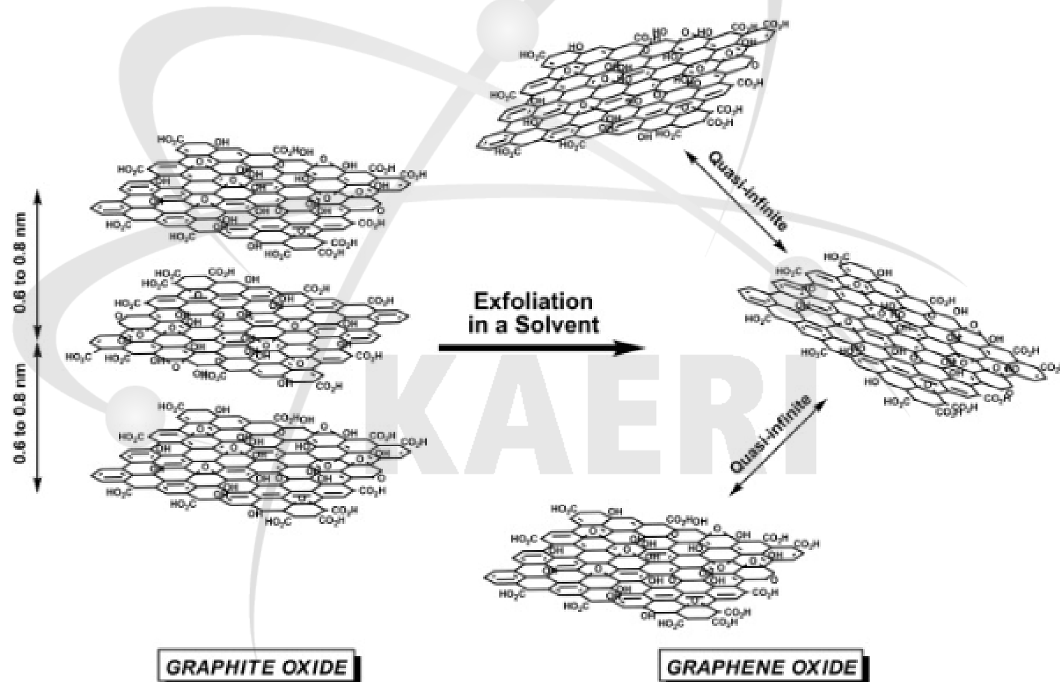


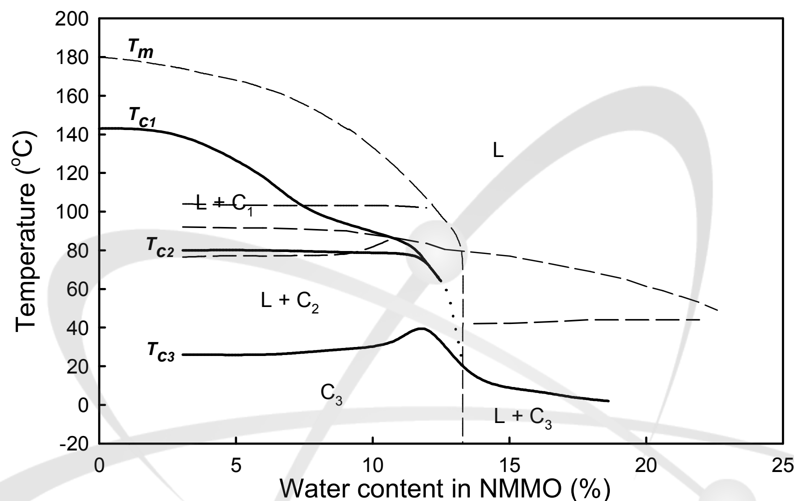
그림 68. Schematic illustrating the chemical structure of graphite oxide (GO) and the structural difference between layered GO and exfoliated graphene oxide (G-O) platelets.

그래핀은 탄소 원자가 벌집 모양으로 연결된 얇은 막 구조로 두께는 이러한 그래핀은 두께가 0.35㎚(나노미터·1㎚는 10억분의 1m)에 불과하지만 구리보다 전기전도성이 100배 뛰어나고 철보다 강도가 200배나 뛰어나 꿈의 신소재로 불린다. 또한 산화 그래핀(GO)는 물에서 액정용액을 형성한다. 따라서 본 연구에서는 NMMO 수용액에서 GO의 액정 형성 능을 조사하고 셀룰로오스/GO 복합섬유 제조를 하였다.

나. NMMO 용매의 열적거동10), 결정화거동 및 셀룰로오스의 팽윤 거동

O-ring이 장착 밀봉되어 고압에 견딜 수 있는 스테인레스 스틸 캡슐(Perkin-Elmer part 319-0218)을 이용한 DSC(Perkin- Elmer Co., DSC 7)용 시편을 만들어 NMMO 수화물의 열적특성이 조사되었다.23) 질소기류하에서 분당 2~200 ℃로 가열 및 냉각하여 조사한 용융거동과 등온 및 비등온 결정화 거동을 보면(그림 81), 점선은 용융에 의한 NMMO 수화물의 융점(Tm)을 도시한 것이고 실선은 냉각에 의한 결정화온도(Tc)이며 융점과 마찬가지로 수분함량에 따라 다양한 결정화 온도가 나타난다. L은 액상 NMMO 수화물 영역을 의미하며 C1, C2 및 C3는 용융된 NMMO 수화물을 냉각시켰을 때 나타나는 결정영역으로 함수율 8 중량%의 NMMO 수화물을 기준으로 C1은 78 ℃ 이상의 온도, C2는 27~78 ℃ 및 C3는 27 ℃이하에서 각각 결정으로 존재하는 NMMO 수화물 결정영역들이다. NMMO 수화물을 완전히 용융시키고 냉각시키면 수분함량에 따라 결정화 온도가 서로 다른 결정들이 형성된다. 13.3 중량% 수분을 함유한 NMMO 단일 수화물을 기준으로 보면, 13.3~22 중량% 수분을 함유한 NMMO 수화물은 용융 후 이를 냉각시키면 20~0 ℃ 영역에서 C3 영역의 결정이 형성된다. NMMO 단일 수화물의 용융점은 78 ℃(가열속도 분당 5 ℃일때)이며 80 ℃까지 가열한 후 냉각시키면 20 ℃에서 C3 영역의 결정이 형성된다. 13.3 미만~3 중량% 수분을 함유한 NMMO 수화물은 가열하면 78 ℃에서부터 용융된다. 계속 가열하면 다양한 용융점이 존재하며 이를 완전히 용융되는 온도까지 가열시킨 후 냉각시키면 수분함량에 따라 73~143 ℃에 걸쳐 결정화가 일어난다(그림 81의 C1 결정영역). 이를 계속 냉각시키면 C1 결정 영역에서 결정화되지 않은 액상의 NMMO 수화물이 결정화 된다(C2 및 C3 결정영역). NMMO 수화물은 융점 이상으로 가열하였다가 냉각시키면 결정화가 일어날 때까지 일정시간 동안 액상을 유지한다. 수분함량이 13.3 중량%인 NMMO 수화물은 비등온 결정화 실험을 통하여 20~30 ℃에서 결정화가 일어난다. NMMO 수화물을 융점 이상으로 가열시킨 후 냉각시켜 일정한 온도에서의 액상 유지시간은 등온 결정화 거동으로부터 자세히 알 수 있다. NMMO 1분자에 물분자가 각각 1.0 및 0.65(이하에서는 각각 n=1.0 및 n=0.65라 기술함)인 NMMO 수화물의 등온결정화 거동을 보면, 비등온 결정화 실험으로부터 확인한 결정화 온도(20~30 ℃)보다 약간 높은 일정온도에서 결정화가 시작될

때까지의 시간을 알 수 있다. 일정 등온이 높아질수록 결정화는 지연되며 NMMO에 수화된 양이 적을수록 결정화를 나타내는 exotherm peak의 양이 줄어들었다. n=1.0인 NMMO 수화물의 냉각속도를 다르게 한 등온 결정화 거동을 도시한 것이다. 40 ℃등온에서 나타나는 결정화 시작 시간은 45 ℃로 증가함에 따라 더욱 지연됨을 보여 주었다. 각각의 등온에서 결정화가 최대로 많이 진행된, 즉, exo-therm peak가 최대를 나타내는 시간을 냉각속도별로 도시한 것이다. 일정등온이 낮아질수록 초기에 급격한 결정화가 일어나며 등온이 증가함에 따라 최대 결정화를 보이는 시간이 증가하였다.



Tm : 용융 온도   Tc1 , Tc2 , Tc3 : 결정화 온도

L : 액상 NMMO 수화물

C1 : 80 ℃ 이상에서 결정으로 존재하는 NMMO 수화물

C2 : 20~80 ℃ 에서 결정으로 존재하는 NMMO 수화물

C3 : 33 ℃ 이하에서 결정으로 존재하는 NMMO 수화물

그림 69. Relationship between melting temperature and water content in NMMO hydrates system at scan rate of 10 ℃/min.

일반적으로 고분자의 결정화 속도는 일정한 온도에서 시간에 따른 결정화도의 증가를 측정하여 구한다. 고분자에 적용되는 결정화 동역학은 Avrami의 이론이 알려져 있다. 또한 구정의 성장속도를 정성적으로 설명한 Keith와 Padden에 의해 정립된 이론과 Hoffman등에 의한 사슬 접힘에 근거를 둔 기핵 형성에 관한 이론 등이 있다.24-30)

Avrami's 이론을 기본으로 하여 등온결정화 속도는 Isothermograms를 측정하여 발열피크의 전체 면적에 대한 임의의 시간 t에서의 면적을 적분하여 nomalized crystalline content, X(t)를 구하여 아래의 Avrami 식(1)에 대입하고, 식 5를 대수형태로 표기하여 얻은 식 (2)으로부터 직선의 절편과 기울기를 구하여 결정성장속도 상수인 K값과 Avrami 지수인 a 값을 구할 수 있다.

$$X(t) = 1 - exp(-K\,t^{a}) \quad ---------------- \ (1)$$

$$ln[-ln(1-X(t))] = lnK + a\,lnt \quad --------- \ (2)$$

같은 등온에서 NMMO의 수화도가 낮으면 결정화 속도(K)는 더 늦어짐을 알았다. 냉각속도가 낮으면 지수 a가 높아지는데 이는 구정모양의 조밀하지 않은 결정보다 막대모양의 밀집한 결정이 더 발달함을 나타낸다.

NMMO 용매는 함수율이 약 18 중량% 이상이면 셀룰로오스에 비용매(NMMO 비용매)로 작용하여 셀룰로오스를 팽윤시키고, 함수율이 약 18 중량% 이하이면 셀룰로오스 용매(NMMO 용매)로 작용하여 셀룰로오스를 용해시킨다. 이러한 NMMO 용매를 사용한 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법에는 다음과 같은 기지의 기술이 있다. 셀룰로오스 비용매 조성인 함수율 22 중량%의 NMMO 비용매에 셀룰로오스 펄프 쉬이트를 섞어서 팽윤시키고, 그 혼합물에 포함된 과량의 물을 증류제거하여 셀룰로오스를 용해시킨다(미국특허 제4,142,913호, 동 제4,144,080호, 동 제4,196,282호 및 동 제4,246,221호). 이러한 방법들은 셀룰로오스 존재하에서 감압하에 물을 증류하는데 장시간을 요하기 때문에 에너지 소모가 크고, 용액 제조시간이 길어서 셀룰로오스의 분해 및 NMMO의 변색이 심하여 용매정제가 어려운 단점이 있다. 유럽특허 제356,419는 함수율 40 중량%의 NMMO 비용매에 셀룰로오스를 팽윤시키고, 팬형 플라이트가 장착된 스크류 압출기에서 감압하에 증류시키는 것이다. 또한 국제 공개 제WO 94/06530호는 감압증류기로 박막증류기를 사용하였다. 이러한 방법은 용액이 고점도이어서 효율적으로 농축시킬 수 없으므로 생산성이 낮고 공정 및 장치가 복잡한 것이 단점이다.

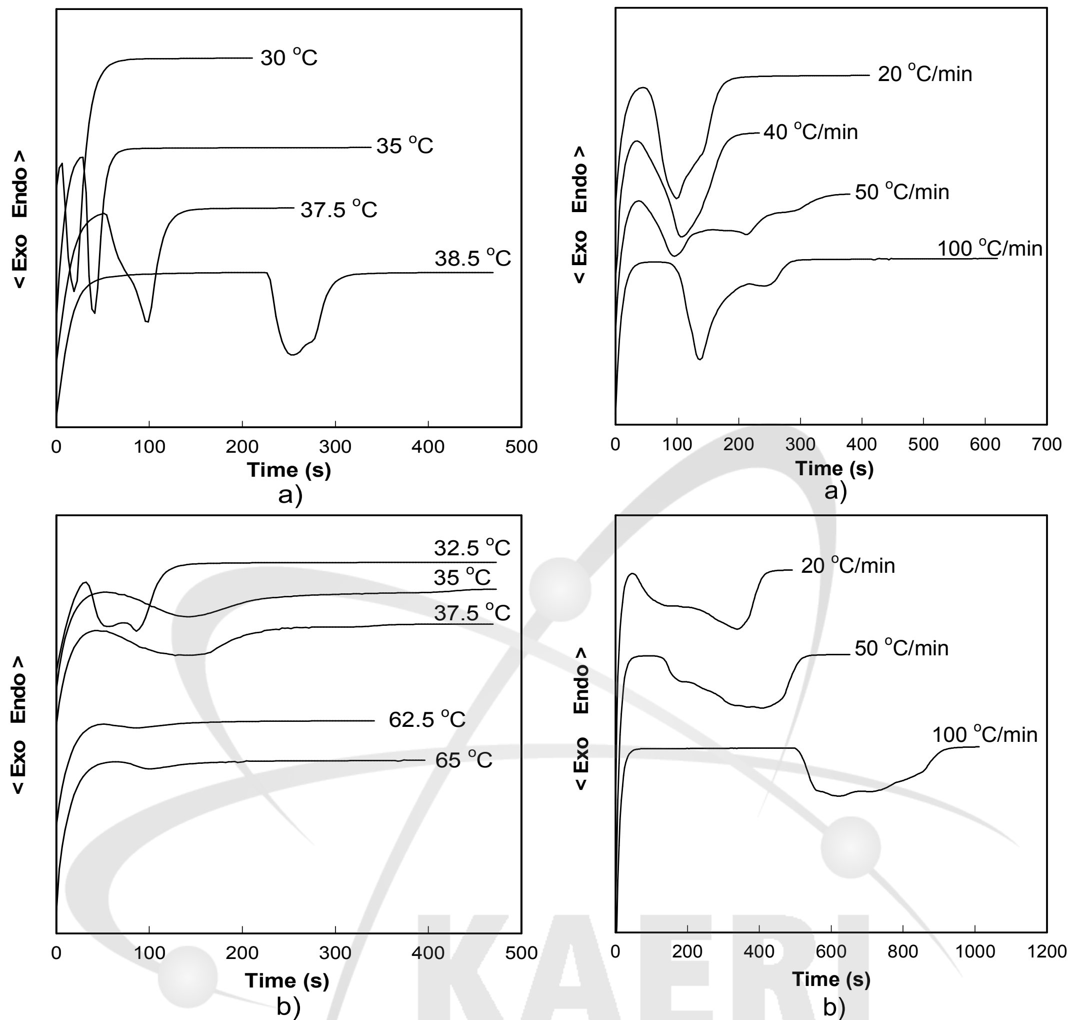


그림 70. A. Isothermal crystallization behavior of NMMO hydrates after cooling scan rate 200 ℃/min, showing the effect of isothermal temperature; a) n=1.0 and b) n=0.65.

B. Isothermal crystallization behavior of NMMO hydrate with n=1.0, showing the effect of cooling scan rate; a) 40 ℃ and b) 45 ℃.

KAERI

용융점 이상인 85~95 ℃의 액상 NMMO 용매(함수율 5~15 중량%)에 펄프 쉬이트를 침지, 팽윤시킨 후 농축과정 없이 교반 및 가열하여 용액을 제조한다. 미국 특허 제 4,211,574호가 이 방법에 해당되는데 펄프 쉬이트 표면에 겔 막이 형성된다. 이러한 겔 막은 NMMO 용매가 펄프 쉬이트 내부로의 침투를 방해하여 균일한 용액을 제조할 수 없다.

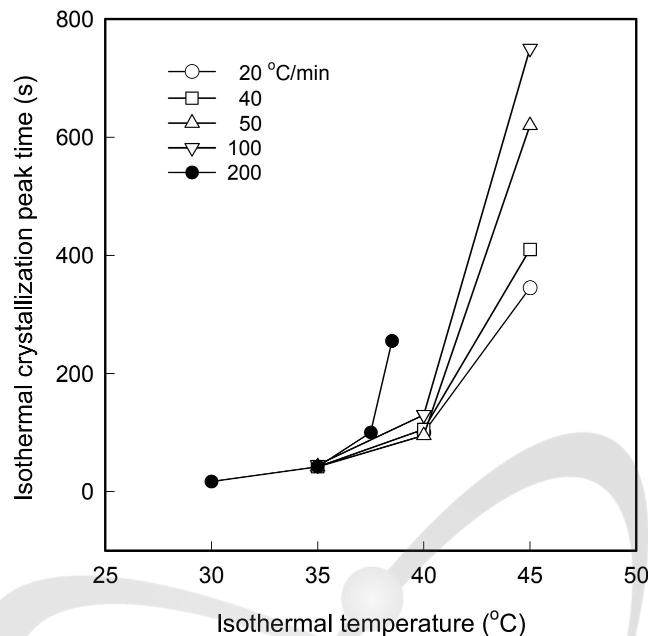


그림 71. Isothermal crystallization peak time versus isothermal temperature of NMMO hydrate with n=1.0, showing the effect of cooling scan rate.

셀룰로오스 분말과 고체상 NMMO 용매를 단순 혼합하고 이를 압출 장치에서 용해시켜 용액을 제조하는 방법이다(미국특허 제4,416,698). 이 방법은 두 가지 성분을 다량으로 사용하는 경우, 셀룰로오스 분말의 일부가 생성된 용액중에서 미용해된 상태로 남게 되므로 균질한 용액을 얻을 수 없다. 한편, 실온의 고체상 NMMO 용매(용융점 78℃)와 셀룰로오스 펄프 조각을 분쇄 혼합기에 투입하여 50~60 ℃에서 분쇄 및 혼합하여 펠렛상 혼합 분말을 제조한 후 일축 압출기에 이 분말을 투입하여 용액을 제조하는 방법으로 미국특허 제5,584,919호가 이에 해당되는데, 고체상 NMMO 용매의 제조 및 취급이 어렵고 연속 공정이 어려운 단점이 있다.

셀룰로오스는 극성용매 분자와의 상호작용 때문에 용매에 용해된다. NMMO 수화물은 셀룰로오스와 작용할 때 foreign 분자가 되어 셀룰로오스 분자 사슬간의 hydrogen bond를 파괴시킴으로 팽윤 및 용해가 시작되며 파괴된 hydrogen bond는 셀룰로오스의 -OH와 NMMO 사이에서 다시 형성된다. NMMO에 수화물이 많아질수록 팽윤된 셀룰로오스 주변에 과량의 물이 존재하게 되어 NMMO의 용해력이 감소하게 된다. 반면에 NMMO의 수화물양이 줄어들수록 셀룰로오스에 대한 용해도가 상승하나. NMMO의 용융점이 올라가므로 고온으로 가열해야만 용해가 된다. 한편, 앞 절에서 언급한 등온결정화 거동 고찰로부터 NMMO 수화물은 결정화하기까지 일정시간 동안 액상을 유지한다. 이 액상 유

지시간 동안 셀룰로오스를 충분히 팽윤시킬 수 있으며 NMMO 단일수화물의 경우, 냉각 속도에 따라 결정화가 시작되는 온도인 20~30 ℃ 구간에서부터 용융점인 78 ℃구간에서 셀룰로오스를 팽윤시킬 수 있다. 과냉각된 NMMO 수화물과 접촉된 셀룰로오스는 이 구간에서 팽윤되며 50 ℃ 이상에서는 팽윤과 동시에 용해가 일어난다.

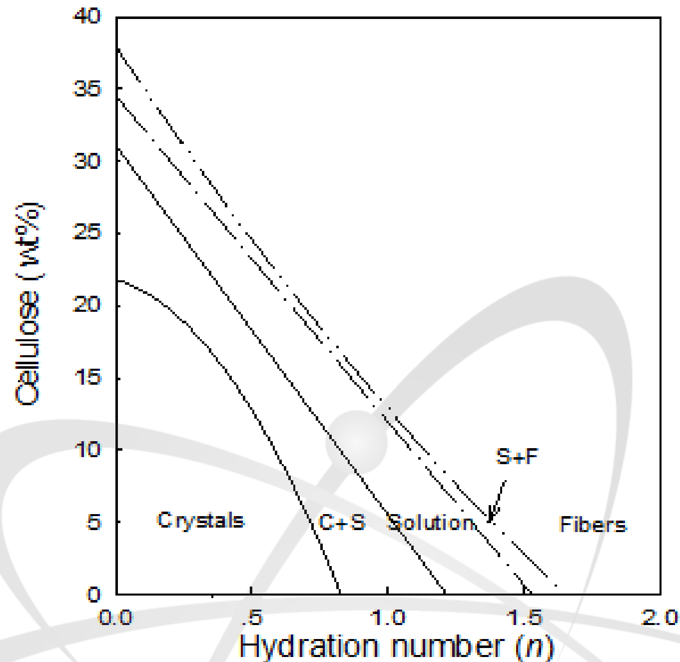


그림 72. Partial phase diagram of cellulose dissolution in the NMMO hydrate system.

KAERI

NMMO 수화물의 수화도(n)에 따른 용해력이 고균질 셀룰로오스 용액을 제조하는데 중요한 변수로 작용한다. 그림 72는 NMMO의 수화도와 셀룰로오스의 농도에 따른 phase diagram이다.31) 여기에서 Crystal region은 무수 NMMO 결정의 존재로 인한 것으로, 셀룰로오스의 용해 후 용액 내에 NMMO 결정이 존재하는 구간이며, C+S region은 결정과 용액의 공존구간이며, Solution region은 균일한 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액을 이루는 구간이다. n이 증가함에 따라 S+F region은 반응기내에서 셀룰로오스 섬유소가 용해되지 않은 일부분이 존재하는 것을 뜻하며 Fiber region은 셀룰로오스 섬유소가 용해되지 않고 단순히 팽윤만 되는 구간이다.

다. 실험방법

(1) 셀룰로오스 특성 분석

셀룰로오스는 알파 셀룰로오스의 함량이 90 % 이상인 고순도의 셀룰로오스 펄프이다. 하지만 제조과정에서 순수 셀룰로오스 이외의 성분들이 함유되어 있어 최종 섬유의 품질 및 용해 과정에 영향을 주기 때문에 철저한 성분관리가 필요하다. 셀룰로오스 시료의 분자량은 다음과 같은 방법으로 측정하여 확인하였다. 셀룰로오스의 분자량은 method 1 및 method 2에 의해 측정하여 공급사가 제공한 셀룰로오스의 분자량 값과 사용된 method에 의한 값은 거의 비슷하였다. 각각의 셀룰로오스 분자량 값은 method 1 및 2에 따라 약간 다르며 두 method에 의한 값들을 비교해 볼 때 50~190의 차이가 있다.

0.5 % CED viscosity에 의한 분자량 측정(method 1)

셀룰로오스를 40 ℃ 진공 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 측정하였다. 1 mole의 CED (Cupriethylenediamine hydroxide) 용액에 0.5 mole이 되게끔 증류수를 넣고 건조된 펄프 250.0±0.3 mg를 넣은 후 질소기류의 투입 및 진공작업을 3회 반복한 후 20-30분간 교반하여 0.5 중량% CED 용액을 제조하였다. 점도계는 flow time이 100-800초가 되는 Cannon-fenske type 100 846C를 사용하였으며 25 ℃ 항온조에서 온도평형을 위해 5분간 방치한 후 용액의 점도를 측정하였다.

$$V = 1.052CT \qquad \text{----------------- (3)}$$

여기서 V : 점도(cP), 1.052 : 0.5 % CED 용액의 밀도(4-25 ℃), C : 점도계 상수 (0.01446 mm2/s2, cSt/s)), T : 측정 시간(s) 이다.

$$DP = -449.6 + 598.4 \ln(CED) + 118.02 \ln2(CED) \text{ --- (4)}$$

식 (3)의 V 값을 식(4)의 CED에 대입하여 0.5 % CED 용액을 이용한 셀룰로오스의 분자량(DP)을 결정하였다(method 1)[Tappi T230 om-89].

MHS 식에 의한 분자량 측정 (method 2)10)

셀룰로오스의 고유점도는 ASTM(D 539-51T)의 방법에 따라 제조한 0.5 mole Cuene (cupriethylenediamine hydroxide) 용액을 사용하여 측정하였으며, 농도는 0.1~0.6 g/dl의 범위에서 행하였다. 점도측정은 25±0.01 ℃에서 Ubbelohde 점도계 No.1(Fischer사 공급품)를 사용하여 행하였다. 시료의 고유점도[IV]는 각 농도에 대한

비점도(ηsp)의 값을 이용하여 식(5)으로부터 구하였다. 중량평균 중합도(DP)는 식(3)에서 구한 고유점도로부터 식(6)의 Mark-Houwink-Sakurada 식을 사용하여 계산하였다.

$$[IV] = \lim_{C \to 0} [\eta sp/C] \quad \text{----------------} \ (5)$$

[IV] = 0.98 × 10-2 DP0.9 ------------ (6)

본 실험에서 사용한 V-60은 알파 셀룰로오스의 함량이 93% 중량평균 중합도(DPw)가 855이고 폐목재는 알파셀룰로오스 함량이 87% 중량평균 중합도(DPw) 인 펄프를 사용하였다.

알파 셀룰로오스 함량은 20 ℃에서 3g의 셀룰로오스 분말을 17.5 %의 가성소오다 수용액에 녹인 후, 증류수로 희석시키고, glass filter를 사용하여 여과시켜 잔존하는, 즉, 17.5% 의 가성소오다에 녹지 않은 셀룰로오스를 세척, 중화 그리고 건조하여 그 무게를 측정함으로써 구하였다.

(2) NMMO.H2O 용매 및 방사용액 제조

셀룰로오스의 용매는 NMMO 50% 수용액을 감압 증류하여 과량의 수분을 제거함으로써 실험에 필요한 86.7%의 NMMO를 제조한 후, 이를 고화시키고 분말화하여 사용하였다.

그래핀 옥사이드는 Alfa Aesar 회사에서 구입한 입자 크기 ~325mesh, 흑연 순도 99.8%인 인상 흑연을 Modified Hummers methods를 이용하여 그래파이트 옥사이드를 만든 후, 초음파 분쇄를 통해 그래파이트 옥사이드를 박리시켜 그래핀 옥사이드를 만들었다. 라이오셀/ 그래핀 옥사이드 섬유를 제조할 때에는 용매인 MMMO 50wt%수용액에 그래핀 옥사이드를 셀룰로오스 대비 0.2wt%, 0.5wt%, 1wt%로 에 각각 넣어준 후 감압 증류하여 과량의 수분을 제거하여 실험에 필요한 86.7%의 그래핀옥사이드/NMMO를 제조한 후, 이를 고화시키고 분말화하여 사용하였다.

V-60 셀룰로오스와 폐목재 기반 셀룰로오스와 각각 분말화된 NMMO를 셀룰로오스의 무게 비 12wt%로 분쇄기에 정량하여 넣고, 방사용액을 제조할 때 셀룰로오스의 분해를 방지하기 위하여 항산화 n-propylgallate (PG, Aldrich 사)를 셀룰로오스 무게 대

비 0.5 중량비를 첨가하여 분쇄 및 혼합하게 되면, 과냉각된 액상 NMMO·H2O 입자가 셀룰로오스 입자에 침투 및 응고되어 형성된 granule상 혼합분말이 얻어 진다. 제조한 granules상 혼합분말을 120°C로 유지된 oil bath에서 40분 동안 교반하여 균일한 셀룰로오스 용액으로 제조한 후 이를 5분 더 교반 및 탈포시키고 그것을 고화시켜 solid dope를 제조하여 보관하였다(그림 73).

라이오셀 / 그래핀 옥사이드 섬유에 사용되는 방사용액은 각각 wt%별로 만든 그래핀 옥사이드/NMMO를 셀룰로오스 무게 비 12 wt%로 분쇄기에 정량하여 넣고 산화성 분해로 인하여 분자량 저하가 일어나므로 산화방지제로서



그림 73. preparation process for solid dope from the pelletized granules composed of pulf and NMMO·H_2O.

n-propyl gallate를 첨가하고, NMMO입자가 복합체를 이루는 granules상 혼합분말을 제조하였다. 제조한 혼합분말을 120°C로 유지된 oil bath에서 40분동안 교반하여 균일한 셀룰로오스 용액으로 제조한 후 이를 5분 더 교반 및 탈포시키고 그것을 고화시켜 solid dope를 제조하여 보관하였다

(3) 방사용액의 이방성 특성 조사.

V-60 셀룰로오스로부터 제조한 4~20 wt%의 solid dope를 120 ℃로 용해시킨 후, 120 ℃의 hot stage에 올려놓고, 실온으로 냉각 시킨 다음에 다시 30~120 ℃로 승온시키면서 각 셀룰로오스 용액의 온도에서 Zeiss 사편광 현미경(Axio lmager A2m microscope stand)으로 용액의 color texture 변화를 관찰하였다. 또한, 각 온도에서 시료가 올려진 슬라이드 글라스를 약간 밀어 shear induced color texture 변화를 관찰하였다.

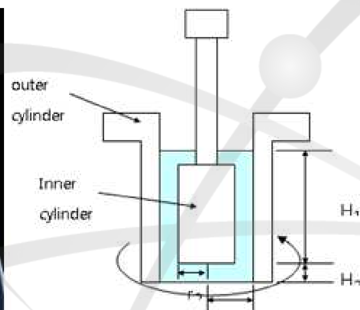
(4) 셀룰로오스 용액의 유변학적 특성

셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 유변물성 측정은 TA 사의 Q800 모델을 사용하였고, Shear rate는 0.1~1000(rad/s)로 측정하였으며, 온도는 30℃부터 10℃씩 승온시키면서 120℃까지 Oscillation Frequency 모드로 측정하였다. 이때 사용된 레오미터의 측정 진동수 범위는 0.1~1000rad/s였고, 측정온도는 30℃~120℃ 까지 측정하였으며, 전단력하에서 온도에 따른 용액의 유변물성 측정은 측정시간 초기를 0분으로 하여 0.1~1000rad/s의 진동수 영역에서 측정한 후 완전한 분자이완을 위해 멈춘 후 전단을 하지 않은 상태에서 다음 측정온도로 승온 시킨 후 측정하였다.

이때 30℃~70℃ 까지는 점도가 높아서 plate-plate system 으로 측정하였고, 80℃~120℃ 까지는 concentric cylinder로 측정하였다.

Rotating Rheometer



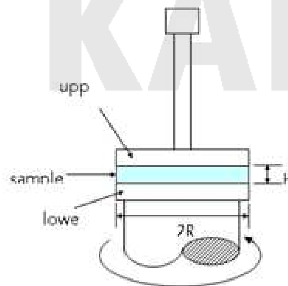


$$\sigma = \tau_{r\theta} = \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta\left[r \frac{d}{dr}\left(\frac{v_\theta}{r}\right)\right]$$

점도단위: 1 cP=0.01 P=0.001 Pa*s
∴ 100 Pa*s=100000 cP

Concentric cylinder





$G^* = G' + iG''$ complex modulus

$G' = \frac{\eta \tau \omega^2}{(1+\omega^2\tau^2)}$ elastic modulus

$G'' = \frac{\eta \omega}{(1+\omega^2\tau^2)}$ viscous modulus

Plate-plate system

그림 74. Rotating Rheometer

KAERI

(5) 리오셀 섬유 제조

V-60 셀룰로오스로 만든 고화 시켜놓은 dope를 방사장치에 넣고 110˚C의 온도에서 90분간 진공상태에서 용융시켜 만든 후 사용하였다. 이때 방사온도는 105~120˚C, 방사 노즐의 표면과 응고욕과 간의 거리를 10cm의 공기층을 두는 건 습식 방사법으로 행하였다 (그림 75). 방사 노즐의 홀수는 3홀, 직경은 Ø0.2mm와 Ø0.3mm의 두개의 노즐을 사용하였으며, L/D는 1, 질소압력을 일정하게 유지하며 방사하였으며 권취속도는 약 55~120m/min까지 변화시키면서 권취하였고, 방사기로부터 공기층으로 압출된 필라멘트는 응고욕과 수세욕을 통과한 후 보빈에 권취된다. 이때 응고욕조의 거리는 약 80 cm이고 수세욕의 거리는 약 2.0m 이다. 보빈에 권취된 섬유는 하루 동안 증류수에 두어 NMMO를 제거한 후 하루 동안 실온에서 건조하였다.

본 연구에서는 방사 온도와 권취속도를 변화시켜 섬유의 물성에 대하여 조사하였다. 폐목재 펄프로부터 라이오셀 섬유 제조 방법은 V-60 셀룰로오스로 만든 라이오셀 섬유 제조방법과 같게 했으며 이때 노즐은 Ø0.3mm노즐만 사용하였다. 또한, 라이오셀/GO 복합섬유 제조는 V-60 펄프에 그래핀 옥사이드/NMMO를 이용해 셀룰로오스 대비 0.2~1.0 wt%를 첨가하여 섬유를 만들었으며, 그래핀 옥사이드의 첨가된 양에 따른 섬유의 물성에 대하여 조사하였다.

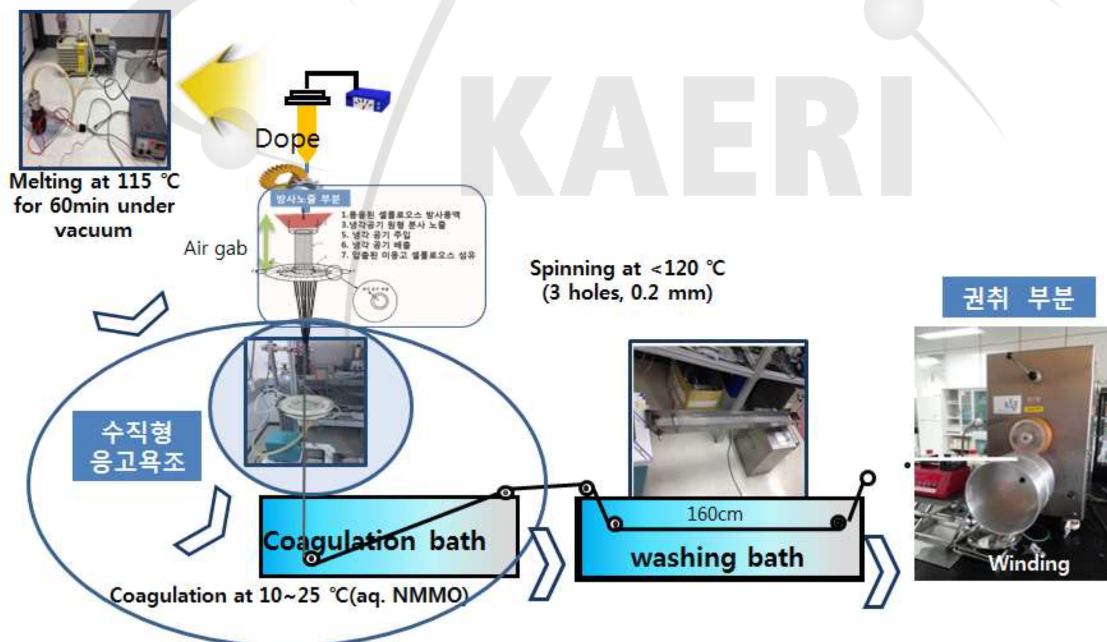


그림 75. Scheme of precess for Lyocel fiber

(6) 섬유 물성 측정

섬유의 직경은 OLYMPUS Optical Microscope와 SEM image를 사용하여 측정하였으며 인장강도는 Textechno 사의 Favimat+ 모델을 사용하였고, 시료는 높 210cN load cell을 사용하여 gauge length 25 mm, 인장속도 5 mm/min의 속도로 측정하였다.

- 1차원 X-선 회절장치

섬유의 결정화도 분석을 위해 Rigaku사의 SmartLab 모델 사용하였고, 5°~ 60°까지 측정하였으며, 이때 drive power는 45KV에 200mA이고 scan speed는 4°/min으로 측정하였다.

섬유의 분자쇄 배향도를 평가하기 위하여 2D-XRD(Bruker사의 D8 Discover 모델)사용하여 측정하였고, CuKα선을 X선 광원으로 사용하여 100s 동안 측정하였다, 이때 drive power는 40KV에 40mA이다.

- 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)

섬유의 표면 구조를 알아보기 위해 Hitachi 사의 S4700모델을 사용하였고, 시료는 기판 위에 카본테이프로 섬유를 고정시킨 후, 단면을 Pt 코팅을 하여 15 kV 에서 측정 하였다.

라. 결과 및 고찰

KAERI

(1) Solid dope 제조 및 셀룰로오스 구조

셀룰로오스 펄프를 NMMO용매에 직접 용해시키기 위하여 사용된 방법은 다음과 같았다. 고체형 NMMO 용매를 셀룰로오스 펄프분말과 분쇄 혼합시켜 NMMO용매가 펄프분말에 용융 침투된 복합고형입자(solid dope granules)를 제조하고 이를 압출기에 투입하여 셀룰로오스 용액을 제조하였다. NMMO에 의한 셀룰로오스의 팽윤과 용해는 셀룰로오스의 -OH기와 NMMO의 -NO기 사이의 수소결합에 일어나는 것으로 알려지고 있다. 셀룰로오스의 완전한 용해는 보통 130℃에서 30 min이내에 일어나며, 이때 셀룰로오스는 NMMO의 물 함량에 따라 morphology와 구조변화를 수반한다. cellulose/NMMO 용액은 매우 점도가 높고 열에 불안정하여 가열시간에 따라 셀룰로오스의 중합도가 급격히 떨어지고 있다. cellulose/NMMO 용액이나 액상 NMMO에 팽윤된 셀룰로오스 paste는 결정화가 매우 느리게 진행되며, 보통 수 시간에서 수일이 소요된다. 따라서 chip이나 입자 형태로 이용될 수 없으므로 용액제조 후 즉시 용액상태로 방사되고 있다.

셀룰로오스와 NMMO 분말을 고속 분쇄. 혼합하면서 혼합물 온도를 적절히 제어하

면 셀룰로오스를 완전히 팽윤시키거나 용해시키지 않으면서도 용융 NMMO가 셀룰로오스 입자 속으로 침투. 확산된다. 이들은 수 분 또는 수 초의 빠른 속도로 고화되면서 입자형으로 응집되고, 이러한 응집체들은 가열시 쉽게 용해되는 특성을 보이므로 고분자 용용체의 chip처럼 매우 유용한 셀룰로오스 용액의 전구체로 사용될 수 있다. 고속 분쇄. 혼합과정은 1) 셀룰로오스와 NMMO 분말의 균일한 혼합, 2) 용융 NMMO의 확산. 침투에 의한 wetted cellulose-NMMO granules 또는 paste 형성(NMMO 입자소멸), 3) 실온에서 wetted cellulose-NMMO granules 또는 paste의 빠른 고화 및 응집에 의한 복합고형입자 형성 등이 순차적으로 진행되는 과정으로 이루어져 있다. 2) 과정에서 분쇄. 혼합시간을 증대시키면 마찰열에 의하여 65~70℃로 되면 wetted granule은 점성을 지닌 paste가 되며, 이 역시 빠른 고화속도를 보이고 있다.

농축된 NMMO는 NMMO·1H2O나 NMMO·(5/2)H2O와 같이 안정된 수화물은 아니므로 물분자가 수화물보다 더 약하게 결합되어 있지만 단일 성분처럼 용융거동을 보이고 있다. 이러한 불안정한 결합력으로 인해 용점온도 근처에서 농축 NMMO의 수분이 100℃ 이상에서는 free water의 생성과 이로 인한 셀룰로오스 방사원액의 불안정성 문제가 야기될 가능성이 있다. 셀룰로오스와 농축하여 제조한 NMMO 분말을 고속으로 분쇄. 혼합하는 과정에서 NMMO는 순간적으로 용융되어 균일하게 셀룰로오스로 침투. 확산되고 혼합시간에 따라 wetted cellulose-NMMO granule 또는 paste를 형성한다. 그러므로 셀룰로오스/NMMO의 단순 혼합물과는 달리 이들 균일 복합물에서는 NMMO의 free particle들이 관찰되지 않으며, 실온에서 수 초- 수 분 내에 고화되면서 응집되어 복합고형입자를 형성한다. 고속 분쇄.혼합시 87.1 wt% 농축 NMMO (m.p. 76.6℃)를 사용한 경우 NMMO의 침투시 균일 혼합물의 온도는 약 65℃로서 10℃정도 낮게 관찰 되고 있다. 복합고형입자의 용융거동은 농축된 NMMO 분말과 거의 유사하였다. 융점은 NMMO의 물함량이 낮을수록 높아졌다. 그러나 복합고형입자의 융점은 NMMO자체보다도 낮으며 broad melting peak를 나타내었다. 농축 NMMO의 융점과 셀룰로오스 12% 및 15% 무게비의 복합고형입자와 paste의 융점을 보면, 혼합시간을 더 길게 한 paste가 granule보다 융점강하 효과가 더 큰 경향임을 알 수 있다. 복합고형입자는 NMMO의 물함량이 높을수록 더 낮은 융점을 나타내었으나, 셀룰로오스 함량이 높을수록 더 높은 융점을 보여 주었다. 그리고 융점강하는 셀룰로오스 농도보다는 NMMO의 물함량에 더 영향을 받았다. B. Wunderlich32) and Chanzy10)등에 의하면, NMMO 결정에 셀룰로오스가 함유되면 NMMO의 융점강하에 첨가효과가 생기는 것으로 알려지고 있다. 그러므로 복합고형입자에서 융점강하 현상은 고속 분쇄. 혼합과정에서 용융 NMMO가 셀룰로오스로 침투. 확산되었음을 나타내고 있다. 일반적으로 완전 용해된 셀룰로오스 용액을 냉각하여 얻은 solid solution의 경우, 셀룰로오스 용액으로 부터 NMMO의 결정화는 셀룰로오스의 존재에 의해 크게 영향을 받아 셀룰로오스 농도가 높

을수록 그리고 분자량이 클수록 더 낮은 온도에서 용융된다고 알려졌다. 그러나 복합고형입자의 경우, 그 반대로 셀룰로오스 함량이 높을수록 더 높은 온도에서 용융되었다.

고속 분쇄. 혼합과정에서 NMMO의 용융과 셀룰로오스로의 확산. 침투는 매우 순간적으로 진행되므로 셀룰로오스의 농도가 높을수록 용융된 NMMO의 확산. 침투가 더 많은 방해를 받는다. 따라서 고농도 및 고분자량의 셀룰로오스 일수록 복합고형입자내의 NMMO는 free NMMO의 성격이 강하여 융점강하가 더 적은 것으로 생각된다. 89.0wt% 농축 NMMO를 사용한 복합고형입자의 경우, broad melting peak(69.2℃)와 sharp endotherm peak(76.3℃)가 10℃/min의 heating rate에서 관찰되고 있으나, 83.6 and 87.1 wt% 농축 NMMO들을 사용한 경우에는 low melting peak가 관찰되지 않고 있다. 69.2℃의 low melting peak는 가열 중에 NMMO의 재결정화에 기인되는 것으로 고화된 셀룰로오스 용액에서도 관찰되고 있다.

고속 분쇄. 혼합에 의해 paste로 제조된 복합고형입자, 용융된 액상의 87% NMMO에 펄프분말을 70℃에서 1시간동안 침지하여 팽윤시킨 paste 그리고 셀룰로오스가 완전 용해된 용액을 냉각하여 얻은 solid cellulose solution 모두 같은 물함량을 지닌 NMMO를 사용한 경우에는 거의 비슷한 융점을 나타내고 있다. 그러나 가열하는 동안에 NMMO의 재결정화에 의한 broad endotherm peak는 solid cellulose solution의 경우에는 뚜렷이 나타나지만, 고속 분쇄. 혼합에 의한 복합고형입자 및 용융 NMMO팽윤 paste에서는 미약하게 관찰된다. X-ray diffractograms에서는 상기 차이가 명백히 나타난다. 단순혼합의 혼합물에서는 87% NMMO 결정분말의 피크가 뚜렷함을 알 수 있다. 한편, NMMO 용매와 셀룰로오스의 상호작용이 강한 고체일수록 NMMO용매의 결정피크가 작게 나타남을 알 수 있다. Paste는 granule로부터 paste로 전이하는 중간과정으로서 paste의 성분은 granule성분도 포함하고 paste성분도 포함하는 것으로 판단된다. 제조방법에 따른 cellulose- NMMO혼합물에서의 NMMO 결정화 거동은 혼합물의 고화 속도에 큰 영향을 미치고 있기 때문에 용융액상의 NMMO에 팽윤된 paste 및 solid cellulose solution의 고화 속도는 매우 느려 실온에서 수 시간- 수 일이 소요되지만 고속 분쇄. 혼합에 의해 제조된 복합고형입자는 수 초에서 수 분 이내에 고화된다.

다음으로 고속 분쇄.혼합중 셀룰로오스의 구조변화가 조사되었다. NMMO에 셀룰로오스가 완전히 용해된 셀룰로오스 용액과 액상의 NMMO를 70℃로 유지시키면서 약 30분동안 셀룰로오스를 침지 및 교반하여 얻은 팽윤된 cellulose-MMMO paste를 물에 침지하여 용매를 제거한 후 건조하여 얻은 셀룰로오스의 X-ray diffractograms를 보면, 복합고형입자의 셀룰로오스는 NMMO의 물함량이 적을수록, 고속 분쇄.혼합 시간이 길수록 셀룰로오스 II의 구조가 일부 관찰되나 거의 모든 diffractograms은 셀룰로오스 I구조를 그대로 지니고 있었다. 이는 고속 분쇄.혼합과정중에 용융 MMNO의 확산. 침투가 매우 짧은 시간동안 진행되므로 팽윤이나 용해시킬 만한 충분한 시간적 여유를 갖지 못

하였기 때문에 셀룰로오스의 구조적 변화를 야기시키지 못한 것으로 생각된다. 89.0 wt% 농축 NMMO를 사용한 복합고형입자의 경우, 셀룰로오스 II 의 증가는 셀룰로오스에 대한 89.0 wt% 농축 NMMO의 높은 용해력 때문이다. paste는 granule 보다 cellulose II의 구조가 더 증가되었음을 알 수 있다. 한편, 용융액상 NMMO에 팽윤되었던 셀룰로오스는 셀룰로오스 I 구조[14.6o(101) 16.4o(101'), 22.6o(002)]와 셀룰로오스 II 구조[12o(101),20o(101') 21.5o (002)]가 거의 비슷한 intensity로 관찰되고 있으며, 완전히 용해되었던 셀룰로오스는 셀룰로오스 I 구조는 trace로 존재할 뿐, 거의 대부분 셀룰로오스 II 구조만 관찰되고 되고 있다. 그러므로 paste는 granule이 paste로 전이하는 중간과정이며, paste는 granule 성분 및 paste 성분 둘 다 공존하는 것이 확실하다.

(2) 셀룰로오스/NMMO 용액의 특성

- 방사용액의 mesophase 특성

셀룰로오스는 유도체들과 달리 그 자체는 mesophase 용액특성이 잘 알려지지 않고 있다. 이는 mesophase 용액을 형성하기 위해서는 셀룰로오스 용액이 고농도이어야 하는데, 일반적으로 알려진 용매들의 용해력이 크지 않기 때문이다. 셀룰로오스계 mesophase 용액의 대부분은 콜레스테릭(또는 네마틱)상을 형성한다. 이것은 셀룰로오스 분자쇄 내에서 -OH에 의한 강한 interaction, 즉 분자쇄의 강직성으로부터 유래되는 것으로 생각된다. 따라서 여러 유기용매 내에서 셀룰로오스 자체의 mesophase 특성에 대한 연구가 진행되어 왔다.33-36) 일반적으로 이방성 고분자 용액의 점탄성 특성은 anisotropic-isotropic 전이영역에서 온도 및 농도에 따른 갑작스런 점도의 반전을 보여준다. 셀룰로오스 농도 영역이 12~15 wt.%에서는 점탄성 특성을 보면 어떤 주목할 만한 변화를 관찰할 수 없다. Chanzy 등은 20 wt% 이상의 고농도 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 경우, 100 ℃보다 낮은 온도에서 이방상을 형성한다고 보고했다33). 이때 물과 NMMO의 mole비가 1보다 작은 조건이다. Navard 등은 각 Phase들의 흐름활성화 에너지를 통해 셀룰로오스-NMMO/H2O 용액의 등방상-이방상 전이 온도를 조사하였다.37) 이들의 연구보고에서는 정확한 상전이 온도가 결정되지 않았고 더구나 산화방지제를 언급하지 않은 조건에서 셀룰로오스 분해를 고려하지 않은 결과이다. 본 연구에서는 유변학적 연구를 통해서 보다 정확한 용액의 이방상 형성 가능 온도 및 농도 범위를 고찰하고자 하였다.

- 정상전단 점도에 의한 mesophase 특성

셀룰로오스-NMMO 수화물 용액은 수화물의 용융특성으로 인해 셀룰로오스 유방성

액정을 형성하기 위해 NMMO 수화물의 용융점 이상으로 가열해야 한다. 이때 셀룰로오스 용액은 온도에 따른 점도 의존성을 보인다. Navard 등은 이 용액계에서 셀룰로오스의 중량평균중합도(DPw)가 600인 30 wt.% 용액과 DPw가 900인 25 wt.% 용액의 경우, 88~92 ℃에서 이방상-등방상으로의 전이가 일어남을 보고하였다.37) 그러나 이러한 전이 현상은 셀룰로오스에 의한 상전이 특성보다는 NMMO 수화물의 결정 특성에 기인됨을 최근 들어 보고하였다.38) 온도에 따른 용액의 유동특성 및 전이거동은 활성화 에너지를 고찰함으로 알 수 있다. 아래의 식(7)에서 볼 수 있듯이 활성화 에너지는 점도와 관계되며 온도역수와 점도로부터 점도와 온도를 semi-log plot 하여 그 기울기로부터 활성화 에너지 값을 구할 수 있다.

$$\eta_a = A \cdot exp\frac{E_a}{RT} \qquad \text{------------------(7)}$$

ηa : 점도(poise), A : 상수, Ea : 활성화 에너지(KJ/mole),
R : 기체상수, T : 온도(。K)

일반적으로 고분자 용액에서 온도변화에 따른 용액의 점도는 온도의 증가에 따라 감소한다. 특정 온도영역에서 활성화 에너지의 변화는 상변화를 의미하며 셀룰로오스/NMMO/H2O 용액 계에서는 온도증가에 따라 변하는 활성화 에너지로부터 이방상에서 등방상으로의 전이 현상이 보고되었다.37) 즉, 15 wt.% 농도에서 각각 중량평균 중합도가 600, 694 및 940인 셀룰로오스 용액의 경우, 중합도가 600인 용액에서는 115 ℃에서 기울기가 변하는 전이 온도가 존재하였고, 중합도 694 및 940인 용액에서는 전이점을 보이지 않으며 농도가 18 및 20 wt.%로 높아짐에 따라 115 ℃보다 더 높은 온도에서 전이점이 나타남을 보고하였다.38) 이것으로부터 중합도 600인 15 wt% 농도는 115 ℃의 낮은 온도에서 빠른 상변화를 보인 것이고 분자량이 높아짐에 따라 더 높은 농도 및 온도에서 뚜렷한 상변화가 일어나는 액정거동의 이론과 일치하는 것이다. 임계 농도 이하의 저농도 용액에서는 고분자 농도가 낮으므로 온도에 따른 상변화가 쉽게 일어나지 않는다. 그러나 농도 및 분자량이 증가함에 따라 분자의 mobility는 감소하며 포화농도에 이르기까지 점도가 증가하다가 포화된 임계농도 이상의 농도에서는 분자쇄의 자발배열로 인하여 점도가 감소하는 mesophase를 형성하게 된다.

이러한 전이거동을 나타내는 셀룰로오스 용액의 농도에 따른 정상전단 점도를 동적전단 점도의 결과와 비교하기 위하여 전단속도 2.63-1의 조건의 값을 도시하면 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 mesophase 특성이 동일한 거동임을 알 수 있다.

- 동적전단 점도에 의한 mesophase 특성

셀룰로오스계 액정의 대부분은 유방성 액정계이다. 최근 들어 열방성 셀룰로오스 유도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 아직까지 유방성 액정계에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 유방성 액정용액의 공통적인 특징으로는 등방상으로부터 이방상이 나타나기 시작하는 농도 V2*(V2는 고분자의 체적 분율)에 관한 것이다. 셀룰로오스와 같은 반강직쇄 고분자를 이론적으로 취급하기 위하여 제안된 근사법으로 Flory는 분자쇄의 길이를 b(Kuhn의 통계적 쇄장), 직경 d인 강직봉이 자유롭게 회전하는 joint로 연결되어 있는 Kuhn 쇄로서 바꾸어 놓아 Kuhn의 segment 축비를 아래의 식 (13)으로서 분자의 강직도(X)를 규정할 것을 제안하였다.39,40)

$$X = b/d = 2q/d \qquad \text{---------------(13)}$$

여기서 b는 지속장(persistance length) q의 2배가 되며 강직봉 및 Kuhn 쇄에 대한 Flory의 이론식은 식 (14)로 나타낸다.

$$V2^* \simeq \frac{8}{X}\left(1 - \frac{2}{X}\right) \qquad \text{--------------(14)}$$

q의 실측값에 근거를 두어 예측되는 V2*의 값은 일반적으로 실험결과와 거의 일치하는 것으로 알려져 있다. 한편 Cifferi 등은 희박용액에서 결정한 q의 값은 V2*와 상관되며, q가 클수록 V2*가 작아짐을 명확히 제시하고 있다. 또한 이론의 예측에 의하면 쇄의 contour길이(전장) L이 충분히 큰 경우(L≫q), V2*는 일정하나, L이 작게 되면 V2*는 L이 감소함에 따라 증대한다.41-44) 이것은 셀룰로오스계 액정에서 나타나는 일반적인 현상이다. 또한 온도가 상승함에 따라 고분자 쇄는 유연하게 되기 때문에 q가 감소하므로 V2*는 증가하는 것으로 생각되며 이것은 점도실험 결과와 일치한다.

110 ℃에서 셀룰로오스 용액의 동적 점탄성 특성을 보면, 측정된 진동수 범위 내에서 동적 점도곡선을 보면 진동수가 증가하면서 점도가 감소하는 shear-thinning 유동형태를 보인다. 농도 증가에 의한 영향을 보면 이러한 유동 특성은 10 wt.% 이상의 농도에서 강한 반면에 6 wt.%에서는 낮은 진동수 영역에서 미미한 Newtonian 유동특성을 보인다. 반면에 농도 증가에 따라 18 wt.% 용액의 동적 점도가 15 wt.% 용액보다 더 낮아졌다. 마찬가지로 저장 탄성률의 경우도 농도에 따라 증가하면서 기울기가 낮아짐을 알 수 있다. 일반적으로 mesophase 용액은 등방성 고분자 용액과 다른 점탄성 특성을 보인다. 이것은 분자쇄의 기하학적 이방성에 따른 엔트로피 효과 때문인데 농도증가에 따라 등방상→이중상(biphase)→이방상→이방성 고체상으로 변하면서 각기 다른 점도 특성을 보인다. mesophase를 형성하는 mesogen이 불규칙하게 배열된 등방상에서는 농도증가에 따라 임계농도까지 점도가 증가한다. 임계농도를 지나면 mesogen이 평행하게

배열된 이방상으로 되며 점도는 mesogen의 농도증가에 따라 포화농도까지 감소하게 된다. 임계농도의 증가는 Flory에 의하여 예견된 바 있으며, mesogen의 축비가 증가함에 따라 임계농도는 감소하게 된다. mesogen이 계속 증가하여 포화 농도 이상이 되면 새로이 형성되는 domain은 mesogen의 평행배열을 방해하여 점도는 급격히 증가한다. 이때는 일종의 액정 domain gel이 형성되며 고체와 같은 특성을 나타내기 때문에 이방성 gel 또는 이방성 고체라고 표현한다. 동적전단 점도는 농도의 증가에 따라 임계농도까지 증가함을 보여주며 0.1 rad/sec의 진동수에서 15 wt.% 농도가 이 용액의 임계농도이다. 또한 임계농도는 전단을 가할수록 낮아짐을 알 수 있으며 이것은 셀룰로오스 용액내의 mesogen이 전단에 의해 쉽게 배열됨을 뜻한다. 임계농도 15 wt.%인 것을 이용하여 Flory 식 (17)에 의해 결정되는 임계부피 분율과 축비는 각각 0.124 및 64.7이었다. 셀룰로오스의 농도가 임계점 이상으로 증가하면 점도는 포화농도에 도달할 때까지 감소한다. 18 wt.% 이상의 농도에서 포화농도가 존재할 것이며 이방상 용액은 다시 점도가 증가하는 이방성 gel 또는 이방성 고체상으로의 전이가 있을 것으로 생각된다. 따라서 셀룰로오스는 NMMO 수화물 용매계에서 이러한 농도에 따른 점도변화로부터 전형적인 액정고분자 거동을 나타내는 것을 알 수 있다.

- shear induced mesophase

셀룰로오스의 이방성 용액은 셀룰로오스 유도체들과는 달리 잘 알려지지 않고 있다. 이는 이방성 용액을 형성하기 위해서는 셀룰로오스 농도가 고농도이어야 하는데, 일반적으로 알려진 용매들의 용해력이 그다지 크지 않기 때문이다. 그러나 NMMO는 셀룰로오스에 대한 용해력이 크지 않기 때문에 고농도의 용액을 제조할 수 있어서 이방성 용액의 제조가 가능한 것으로 알려지고 있다. DP =1035인 펄프와 91.3% NMMO를 사용하여 제조한 21%, 18%, 15% 및 12% 용액의 전단속도와 겉보기 점도와의 관계를 보면, 21% 용액의 경우 110~120 ℃ 온도 영역에서 전단속도에 관계없이 겉보기 점도의 전이점이 뚜렷이 존재하고 있다. 이는 등방성 및 이방성 상전이에 의한 상전이에 의한 것이다. 그러나 12~18%에서는 118.0 sec-1, 135.4 sec-1, alc 11.8 sec-1의 전단속도(상전이 전단속도)가 작용될 때부터 이방성 상전이에 의한 겉보기 점도의 전이점이 나타남으로써 상전이이 전던속도에 대항 의존성을 나타내고 있다. 즉, 18% 이하의 낮은 셀룰로오스 농도에서는 상전이 전던속도 보다 낮은 전던속도에서는 상전이가 나타나지 않으나, 상전이 전단속도 보다 더 큰 전단속도가 작용할 때는 상전이가 일어나며, 셀룰로오스 농도가 18%이하에서는 그 농도가 높을수록 상전이 전단속도가 높다.

DP =1035 및 694인 펄프가 86.7% NMMO에 20%로 용해된 용액을 가열하여 용융시킨 후 전단력을 가하면서 직교 편광모습을 관찰하게 되면, 전단력을 가한 후 무지개색

의 color texture가 관찰된다. 20%의 용액은 점도가 매우 높고 용액의 응고속도가 빠르기 때문에 전던력을 가한 후에는 color texture를 그대로 유지한 상태로 응고가 일어난다. DP=200인 셀룰로오스가 86.7% NMMO/DMSO(100/10 wt) 혼합용매에 20%, 30%의 농도로 용해된 용액에 전단력을 가하였을 경우 무지개색의 color texture가 관찰된다. 그러나 30%의 농도에서는 전단력을 가할 때 용액의 결정화가 급격히 일어나기 때문에 color texture와 함께 석출된 용액 결정이 함께 관찰된다. DP 694인 셀룰로오스가 86.7% NMMO/urea(100/10 wt) 혼합용매에 15%의 농도로 용해된 용액의 경우 낮은 전단력 하에서는 birefringence를 나타내고 있으나 color texture는 관찰되지 않고 있다. 그러나 보다 강한 전단력을 가할 경우 color texture가 관찰된다. DP 400인 셀룰로오스 12%용액의 경우 전단력을 가할 경우 color texture가 관찰되고 있으나 전단력을 제거할 경우 즉시 사라진다. 셀룰로오스/NMMO 용액의 액정성에 대하여 H. Chanzy의 보고에 의하면 DP 600, 130, 35 인 셀룰로오스는 NMMO 용매에서 20%, 25%, 45% 이상의 농도에서 이방성 용액을 형성하며, NMMO/H2O의 몰비가 1 이하의 용액 조성에서만 이방성 용액이 형성한다고 알려지고 있다. 즉, NMMO 용매에서의 셀룰로오스 액정용액은 NMMO 의 물함량과 셀룰로오스 중합도 및 농도에 좌우되는 것을 알려지고 있다. Chanzy가 조사한 액정용액은 전단력을 가하지 않고 용액에 승온과 냉각을 반복하면서 나타난 birefringence 의 변화로부터 열방성 용액임을 보고하였으나, color texture는 관찰하지 못하였다. 이와 같이 셀룰로오스/NMMO 용액이 완전한 액정용액특성을 나타내지 못하는 이유로 액정조성 용액의 점도가 너무 높기 때문에 셀룰로오스 분자쇄의 자발적 배향이 일어나지 못하기 때문인 것으로 추정된다. DP 400인 셀룰로오스 12%의 농도에서도 전단력을 가할 경우 color texture의 이방성 용액특성을 나타내었으며, 86.7% NMMO, 및 조용매를 첨가한 경우에도 이방성 용액 특성이 나타난다. 이러한 이유는 Chanzy가 언급하였듯이 셀룰로오스 액정용액의 점도가 너무 높기 때문에 자발적인 분자 배향이 어려우나 전단력을 가할 경우 분자 배향에 있어서 고점도의 장벽을 쉽게 극복할 수 있기 때문으로 생각된다.

본 실험에서 그림 76~79는 DPw=855인 펄프에 86.7% NMMO에 각각 4%, 8%, 12%, 20%로 용해된 셀룰로오스 용액을 120 ℃로 용해시킨 후 두 장의 실온의 slide glass 위에 용액을 놓고 압착시킨 후. 상온으로 온도를 냉각시키고, 30℃에서부터 120 ℃까지 가열하면서 직교 편광 하에서 용액의 모습을 관찰하였다. 그림 76. 에서 4%의 경우 65 ℃ 부터는 용액이 완전히 녹아 등방성 용액을 이루고 있는 것으로 보여 주고 있다. 8%의 경우, 55 ℃ 까지는 NMMO 용매 결정만이 관찰되다가 60~65 ℃ 에서는 이방성 용액 특성의 color texture가 관찰되고 있다(그림 77.) 그러나, 70 ℃ 부터는 등방성 용액특성을 보여 주고 있다. 12%에서는 30 ℃에서부터 이방성 color texture를 보이다가 85 ℃ 이상에서 부터는 등방성 용액특성을 나타내었다.(그림.78) 30 ℃에서부터

나타나는 이방성 color texture 는 12 % 용액이 120 ℃로 용융된 후 실온으로 냉각 시킬 때 이 용액 농도에서 부터는 용액의 고화가 일어나는 속도가 매우 느려 젤리상 액상을 유지하고 있었기 때문으로 생각된다. 20%의 경우에는 120 ℃로 용융된 후 실온으로 냉각 시킬 때 이 용액 농도에서 부터는 용액의 고화가 일어나는 속도가 매우 느려 이방성 및 용매결정이 30 ℃에서부터 나타나다가, 105~100 ℃ 에서는 용매 결정이 용해되고 용액전체가 이방성 color texture를 보이다가 120 ℃에서 등방성을 나타내고 있다(그림 79.) 상기 실험은 실온의 슬라이드 글라스 위에 셀룰로오스 용액을 올려놓고 압착시킨 후 상온으로 냉각시켜 관찰한 것이다. 즉 실온의 슬라이드 글라스 위에 올려놓는 과정에서 120 ℃의 셀룰로오스 용액은 냉각된 상태이고 슬라이드 글라스의 압착에 의해 shear를 받은 상태이다. 즉, 이러한 과정에서 8% 이상의 농도에서는 이미 압착에 의한 전단력에 의해 이방성 특성을 발현하였고 상온으로 냉각에 의해 이방성 상이 고착되었다가 승온시 다시 이방성이 발현된 것으로 추정되고 있다.

따라서 120 ℃에서 온도를 낮추면서 압착에 의한 전단력 또는 측면 전단력을 슬라이드 글라스에 가할 경우 상기와 같은 이방성 color texture는 더욱 심화된 color texture를 나타낼 것으로 추정되므로 , 이방성을 발현하는 온도 및 전단력을 편광특성 및 rheology 측정을 통해 평가할 수 있을 것으로 생각된다.

섬유제조에 적합한 점도영역을 지닌 12% 농도의 경우에도 방사과정에서 낮은 방사온도 및 전단력이 가해지게 되면 이방성특성에 의한 고배향된 섬유물성을 얻을 수 있을 것으로 추정되었다. 따라서 본 실험에서는 상기의 이방성 발현을 위한 방사조건으로 섬유를 제조하여 고강도 섬유물성을 구현하고자 하였다.

KAERI

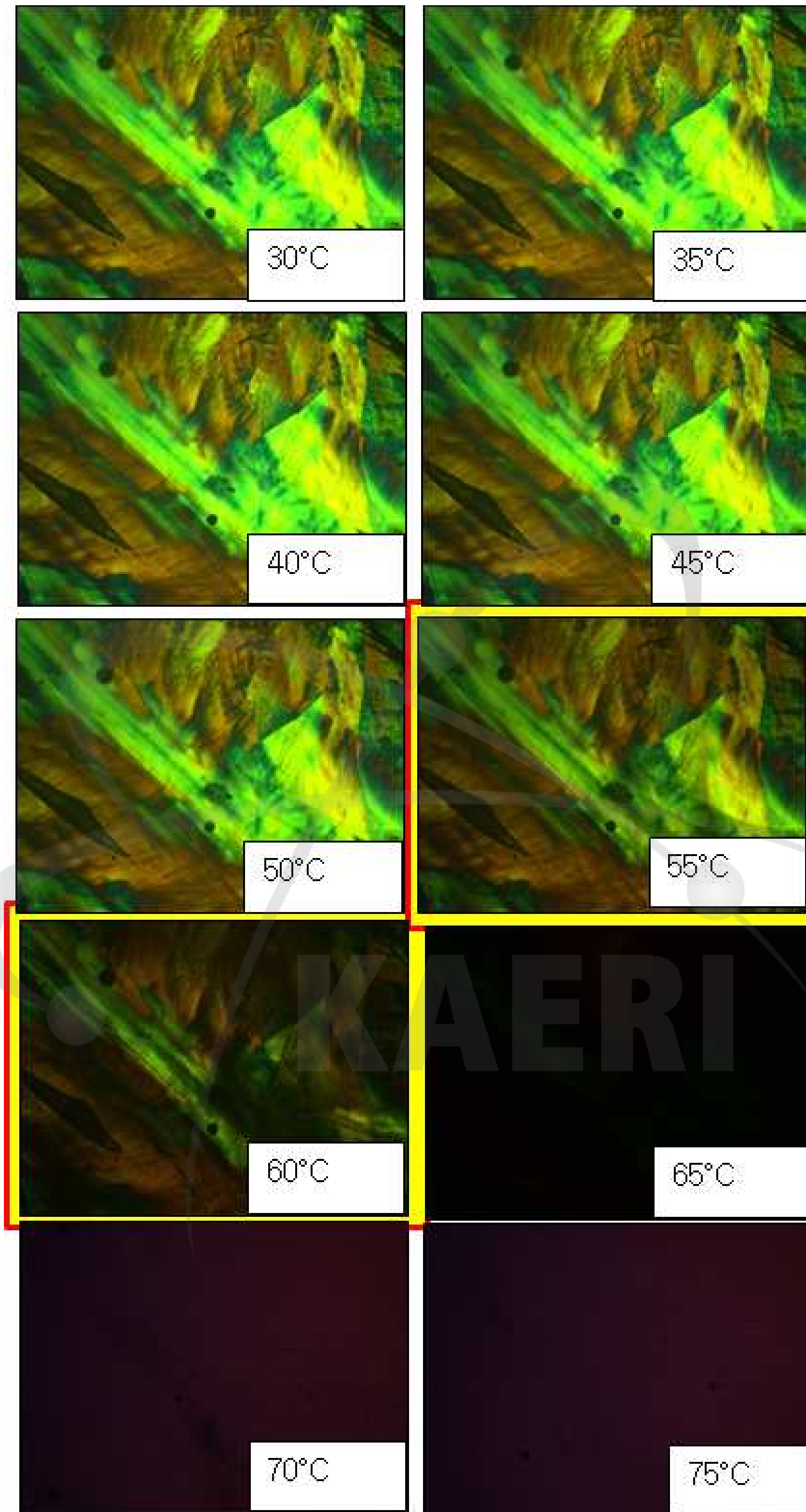


그림 76. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 4wt% with rainbow coloured texture.

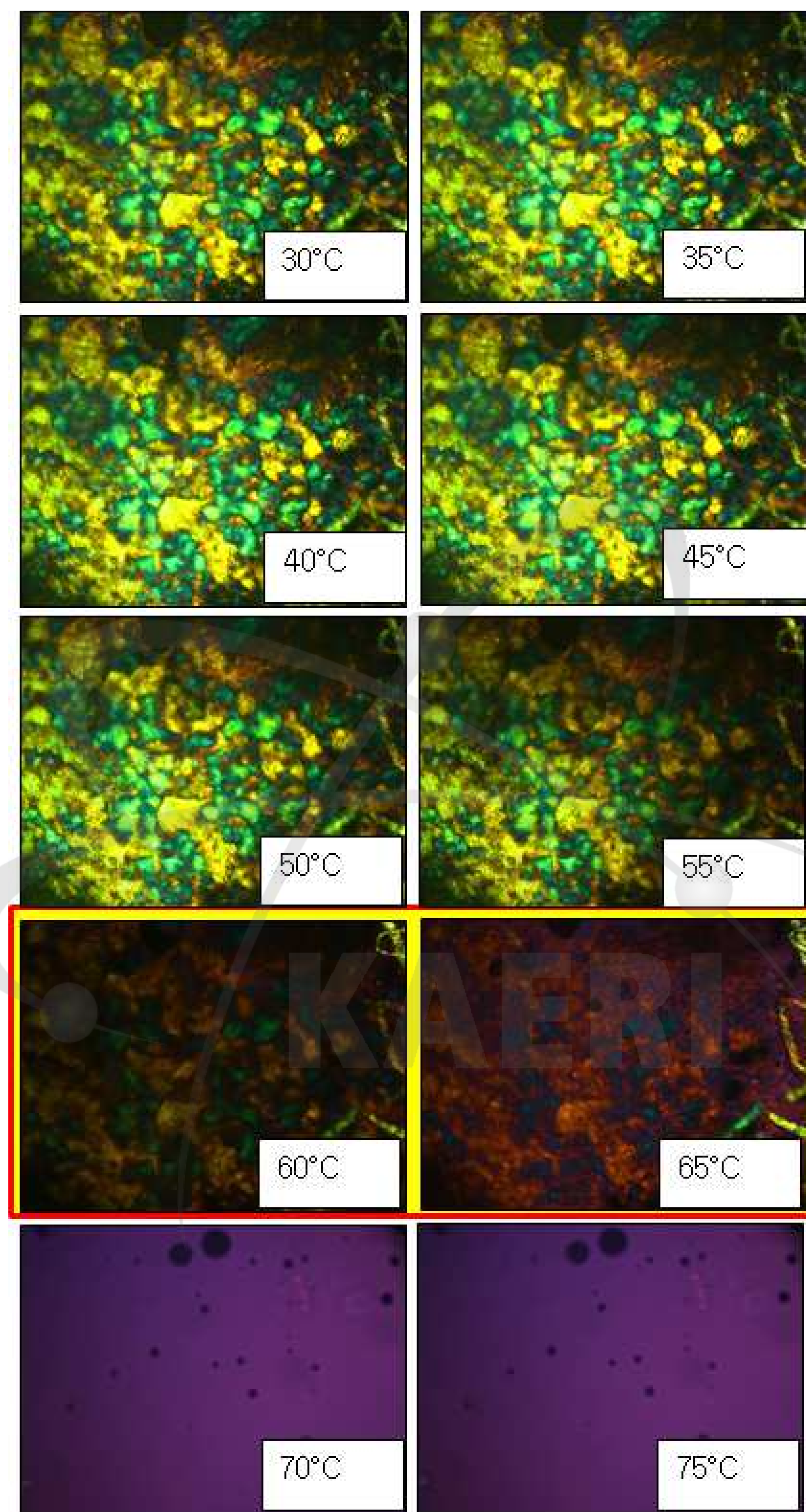


그림 77. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 8wt% with rainbow coloured texture.

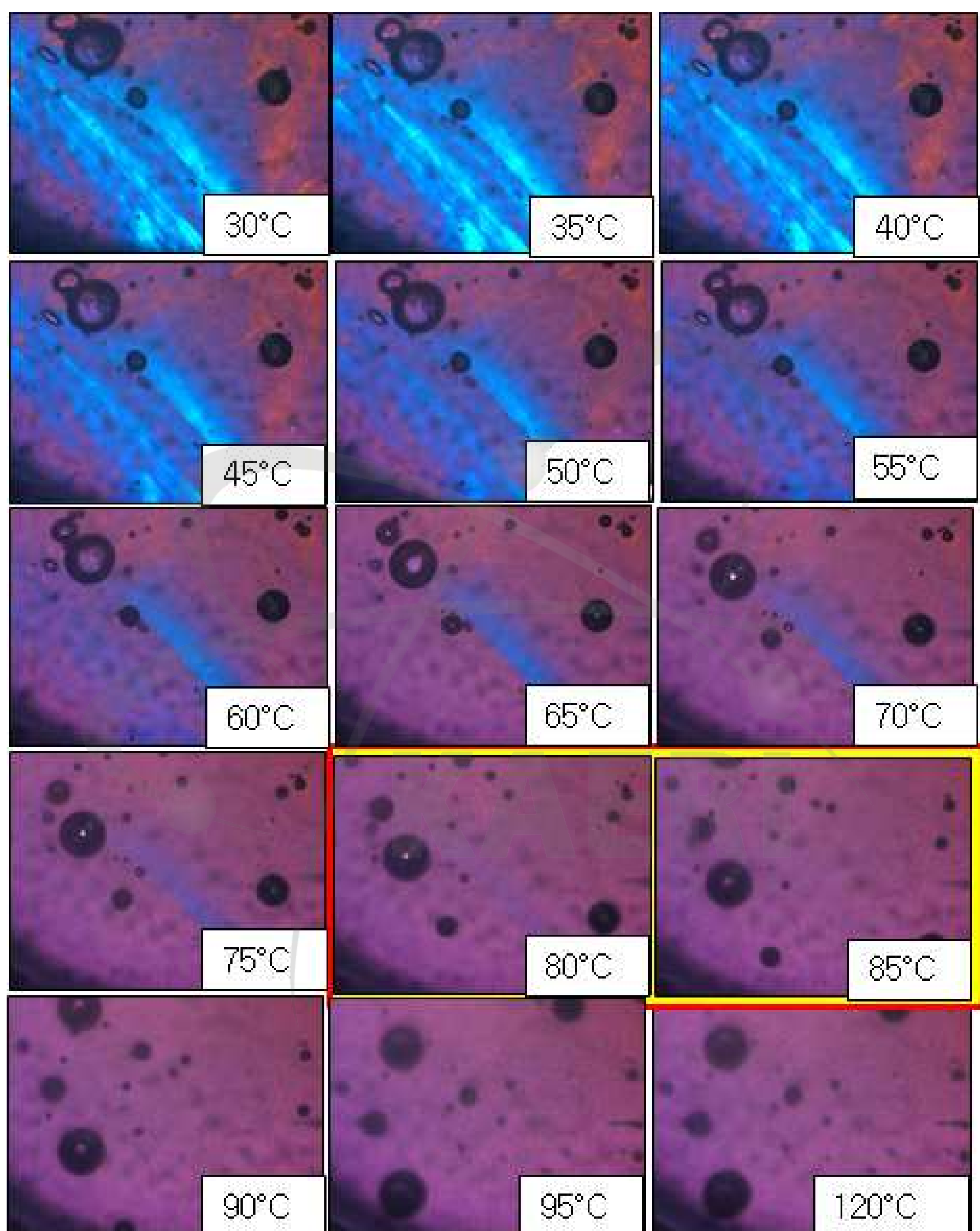


그림 78. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 12wt% with rainbow coloured texture.

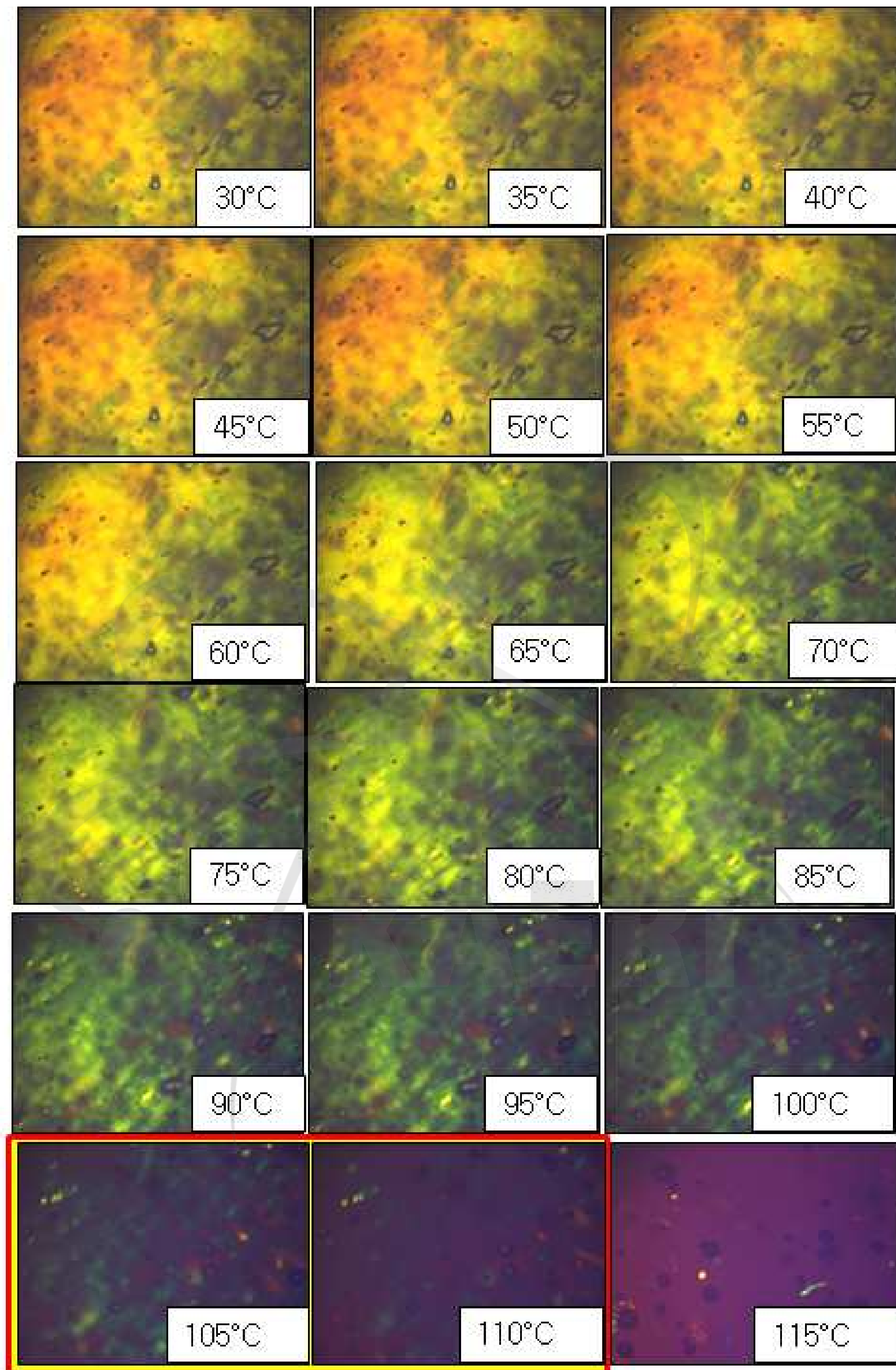


그림 79. Photomicrographs of shear induced anisotropic solutions (86.7% NMMO) of DPw 855, 20wt% with rainbow coloured texture.

(3) 셀룰로오스 용액의 유변학적 특성

셀룰로오스/NMMO 용액으로 부터 lyocell 섬유의 제조에서 방사용액의 유변학적 특성은 매우 중요하다. 일반적으로 고분자 물질은 가공 공정 중에서 분자 엉킴(molecular entanglement)이나 기하학적 속박(topological constraint)에 의한 점탄성이 나타난다. 이러한 특성은 NMMO 용매에 셀룰로오스를 용해시킨 후 섬유제조를 위한 가공에 있어서 셀룰로오스의 반강직쇄 특성과 수산기에 의한 수소결합으로 인한 강한 분자간 인력에 기인한다. 고분자쇄의 공간배열에 의해 나타나는 결정이나 배향 등도 이러한 유변학적 특성과 관계되며 제조된 섬유의 물성에 많은 영향을 미친다. 따라서 최적의 물성을 지닌 셀룰로오스 섬유를 얻기 위해서는 셀룰로오스/NMMO 용액의 점탄성 및 신장특성과 같은 유변학적 특성을 고찰해야 한다. 또한 이러한 유변학적 특성 중에서 셀룰로오스 용액이 이방상(anisotropic phase)을 형성하는 경우 분자쇄의 자발적 배향이 일어난다. 셀룰로오스 유도체의 경우 이러한 액정특성이 이미 보고되었고45) 셀룰로오스 자체에 대한 연구도 최근 들어 이루어져 왔다.46-48)

셀룰로오스/NMMO 용액에서 용매의 용해력은 유변학적 특성에 큰 영향을 준다. 무수 NMMO는 물을 포함하지 않은 NMMO로써 용융 분해온도가 172℃이상이어서 셀룰로오스 용액 제조시 열분해가 많이 일어난다. 따라서 용융온도가 낮은 수화 NMMO를 사용하는 것이 바람직하다. 수화 NMMO는 NMMO와 물이 같은 몰비로 결합된 NMMO·H2O (monohydrate)와 2분자의 NMMO에 5분자의 물이 결합된 NMMO(5/2)·H2O 2가지 결정구조가 있는데 각각의 용융온도는 78℃ 및 39℃이다. NMMO의 N-O기는 2개의 수소결합이 가능하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다. 그러나 NMMO에 1.5분자 이상의 물이 수화되면 셀룰로오스에 대한 용해력이 급격히 감소하고 2분자 이상의 물이 수화되면 NMMO가 물과 우선적으로 결합하기 때문에 셀룰로오스를 용해시킬 수 없다.49) 1분자의 NMMO에 1~1.5분자의 물이 수화된 NMMO는 등방상(isotropic phase) 셀룰로오스 용액을 형성하며 1분자 미만의 물이 수화된 경우에만 이방상 셀룰로오스 용액을 형성할 수 있다.46-48,50) 기존의 보고에 의하면 중합도(degree of polymerization ; DP)가 600인 셀룰로오스를 수화도가 1 이하인 NMMO에 농도 20 wt%로 용해시키면 90℃ 이하에서 이방상이 형성된다고 보고하였다.50) 이러한 이방상은 온도가 증가하면 사라지며 이방상에서는 분자쇄가 쉽게 배향하므로 방사시에 고배향에 따른 고성능 섬유를 제조할 수 있다.

섬유 제조를 위한 실제 공정에서 압출기 및 방사기를 통과할 때 shearing 시간 경과에 의한 유변학적 특성도 중요하다. 즉 가공기기내에서 발현되는 복합적인 shear에 의한 점탄성 거동은 shearing 시간에 따라 다르며 이러한 유변학적 특성에 영향을 미치는 요인으로는 NMMO에 포함된 물함량, 사용한 셀룰로오스의 분자량 및 용액의 농도 등을 들 수 있다.

따라서 본 연구에서는 DP 855인 셀룰로오스의 농도 및 방사온도에 따라 나타나는 유변학적 특성과 제조된 섬유의 물성과의 관계를 고찰하고자 하였다.

① 방사용액의 점탄성 특성

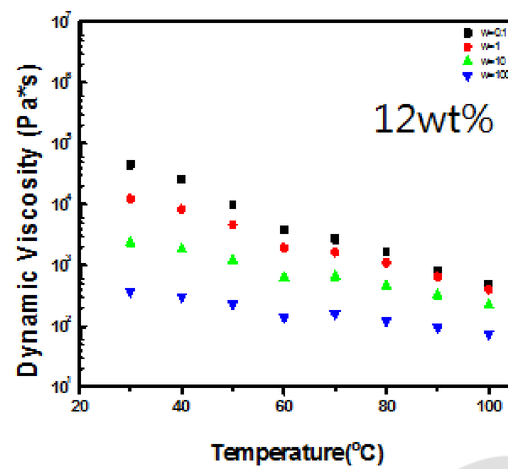
셀룰로오스는 반경직쇄 특성과 수산기에 의한 수소결합으로 강한 분자간력이 형성되어 용액상에서 분자엉킴(molecular entanglement)이나 기하학적 속박 (topological constraint) 효과가 매우 크게 나타난다. 이러한 특성은 용액의 점탄성 특성과 관계된다. 일반적으로 고분자 용액을 이용한 필름 및 섬유제조 공정에서 용액의 유변학적 특성에 영향을 미치는 요인으로는 용액의 농도, 고분자의 분자량, 가공온도, 전단시간, 변형률 등을 들 수 있다. 따라서 셀룰로오스 용액의 방사시에 요구되는 기본적인 자료를 제공하기 위하여 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액의 유변학적 특성을 기본으로 하여 전단하에서 시간 및 변형률에 따른 용액의 유동특성에 대하여 고찰하고 이것으로부터 방사기기의 설계 및 최적 가공조건 설정에 미치는 중요한 요인을 고찰하고자 하였다.

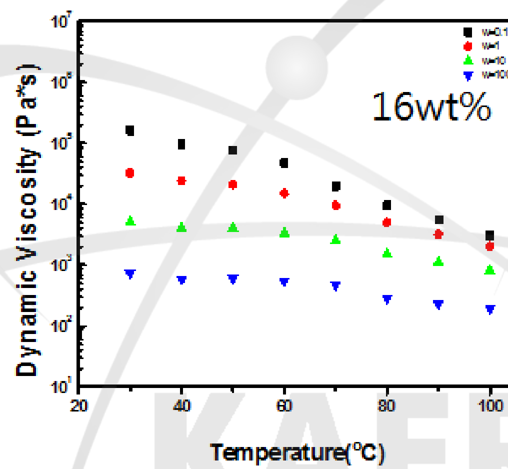
② 셀룰로오스의 농도에 따른 점탄성 특성

그림 80은 viscometer의 oscillation mode를 이용하여 셀룰로오스 농도에 따른 용액의 유변물성을 측정하여 온도에 대한 동적점도를 나타낸 것이다. 예상하는 바와 같이 12 wt%의 용액이 가장 낮은 동적점도를 나태고 있으며 진동수가 커질수록 점도가 작아졌다. 진동수가 가장 낮은 0.1의 경우 온도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 현상을 관찰할 수 있으며 진동수가 가장 큰 100의 경우 온도에 따른 변화는 크지 않았다. 온도가 60-70도 부근에서 점도가 크게 변하지 않는 구간이 관찰이 되었다. 위에서 살펴본 봐와 같이 편광 현미경 관찰을 통하여 12 wt%의 용액의 경우 70도 까지 편광 특성이 보였음을 고려할 때 유변학적으로 점도가 낮은 경우 이방성 특성이 사라진다고 판단된다. 16 및 20 wt%의 용액이 12 wt%의 용액 보다 높은 점도를 나타내고 있다. 전체적으로는 진동수가 낮은 경우가 진동수가 높은 경우 보다 점도가 높은 것을 알 수가 있다. 그런데 16 wt%의 경우에는 진동수가 0.1인 경우 60도 이하에서 70도 이상의 구간보다 작은 기울기를 보임을 알 수 있다. 진동수가 커지며 60도 이하 70도 이상의 경우 모두 기울기가 작아지나 여전히 온도범위에 따른 서로 다른 기울기를 관찰할 수 있다. 농도가 가장 진한 20 wt%의 경우에는 진동수가 0.1인 경우 50도까지 점도 변화가 없는 Newtonian fluid 특성을 관찰할 수 있고 진동수가 증가하여도 이러한 현상은 유지되었다. 진동수가 낮은 경우에는 온도가 높으면 shear thinning이 나타나 점도가 감소하였다. 진동이 높아지면 온도에 따른 변화가 점점 적어지며 최종적으로 진동수가 100인 경우 온도에 따른 점도 변화는 거의 관찰되지 않았다. 그림 81에서는 같은 결과를 진동수에

따른 점도의 변화로 그려 보았으며 언급한 결과와 유사한 현상을 관찰하였다. 위에서 관찰한 이방성 결과와 유변물성을 고려하면 일정 점도이상에서는 이방성 특성을 관찰할 수 있으나 온도가 올라가면서 일정 점도이하가 되면 이러한 특성을 관찰할 수 없게 된다는 사실을 알 수 있다. 그림 82는 각 농도에 따른 Col-Col plot을 나타내고 있다. 모든 경우에 있어서 loss modulus (G")이 storage modulus (G')보다 큰 값을 나타내고 있다. 이는 용액이 elastic한 성질 보다는 viscous한 성질이 강하다는 것을 나타내는 것이다. 또한 농도가 클수록 viscous한 성질이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 점도의 측정은 이방성 특성이 나타나는 대략적인 점도를 알 수 있고 이후 방사가능한 점도 조건을 확인 해주는 중요한 실험임을 다시 한 번 확인할 수 있다.







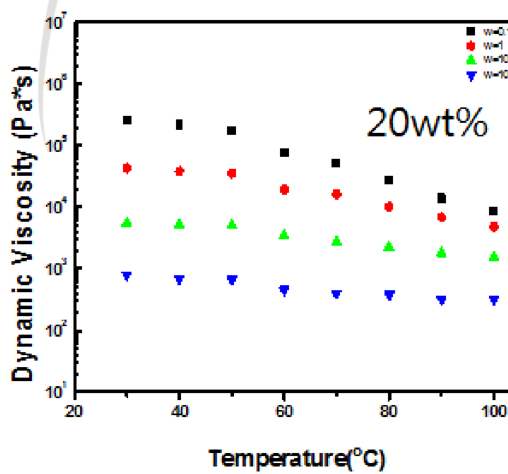
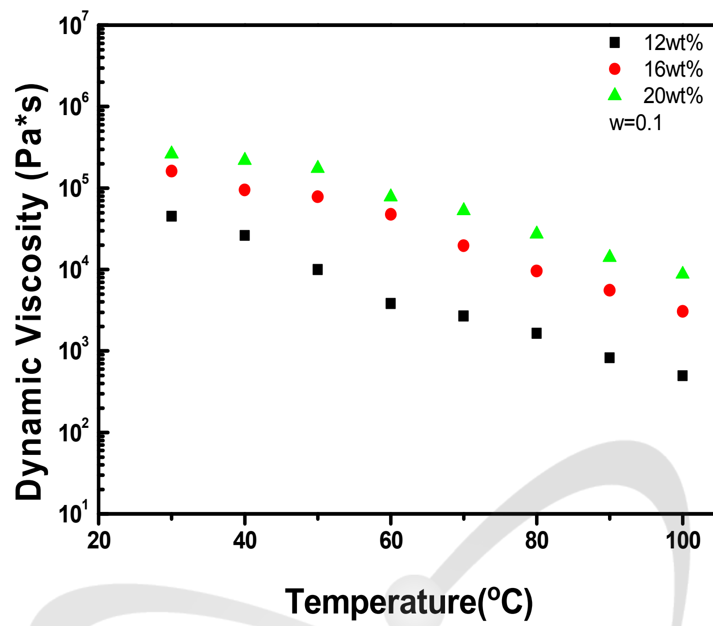
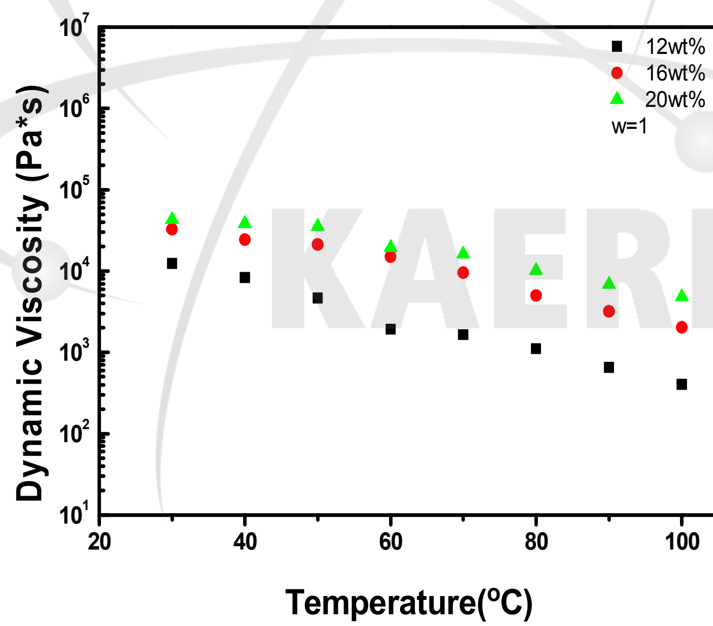
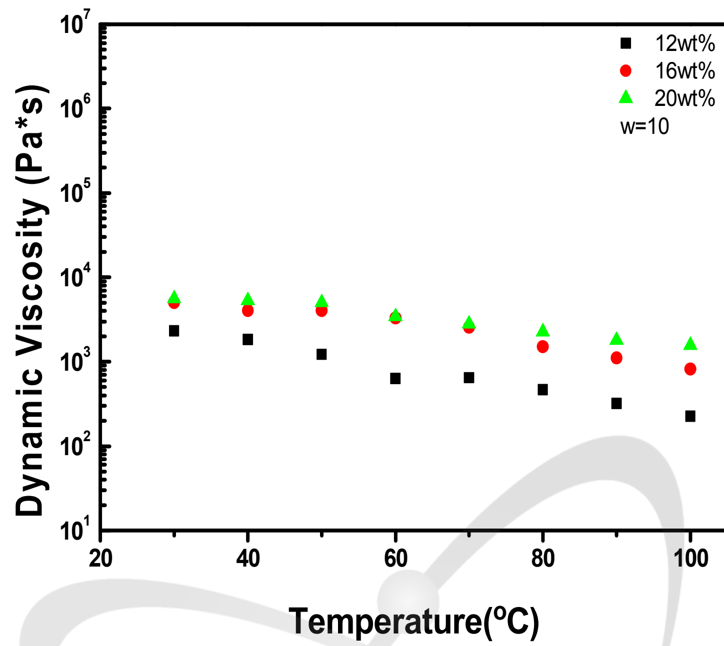


그림 80. 셀룰로오스 농도에 따른 동적점도 측정 결과

KAERI


Dynamic Viscosity (Pa*s)
Temperature(°C)
12wt%
16wt%
20wt%
w=0.1


Dynamic Viscosity (Pa*s)
Temperature(°C)
12wt%
16wt%
20wt%
w=1



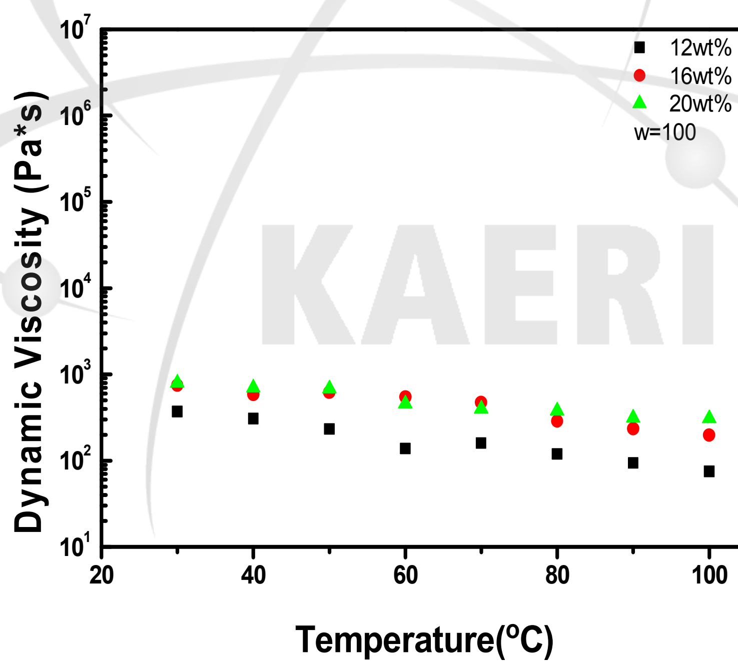
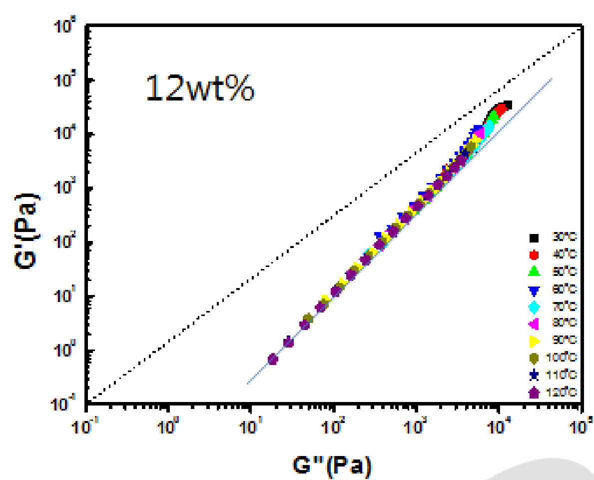
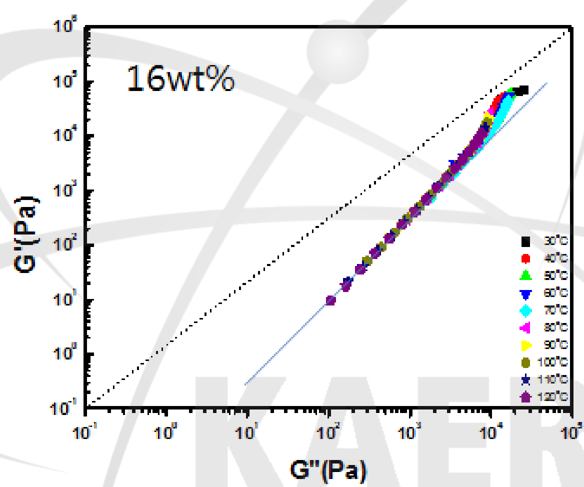


그림 81. 진동수에 따른 동적점도 측정 결과

KAERI





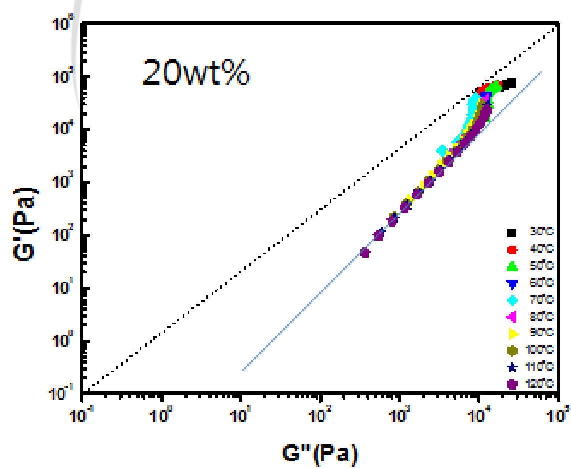


그림 82. 농도에 따른 Col-Col plot

KAERI

(4) 셀룰로오스 섬유 제조 및 물성

섬유의 방사는 앞에서 제조하여 고화시킨 셀룰로오스/NMMO 용액을 온도조절장치가 부착된 원통형 가압방사기에 넣고 직경이 0.2 mm 및 0.3 mm이고 L/D가 1인 nozzle을 사용하여 수행하였다. 방사온도는 110~120 ℃였으며 nozzle로부터 응고욕까지의 air-gap은 10 cm로 하였다. 방사견인비는 nozzle을 통과한 용액의 방출량을 0.28~0.3g/min으로 고정시킨 선속도의 변화시켜 견인비에 따른 섬유를 권취하였다. 응고욕으로는 20 ℃의 증류수를 사용하였고 nozzle을 통과한 섬유는 보빈에 권취한 상태에서 철저히 수세하여 용매를 완전히 제거한 후 보빈에 감은채로 실온에서 방차하여 건조시켰다.

셀룰로오스-NMMO 수화물 용액은 건습식 방사법으로 방사한다. 이 방법은 노즐과 응고욕 사이에 일정한 거리의 공기층을 두어 노즐을 통과한 용액을 이 영역에서 섬유축 방향으로 배향시키는 방법이다. 공기층 거리는 용액의 특성에 따라 다르나 일반적으로 액정성 용액의 경우 노즐을 통과한 용액의 연신점도가 높기 때문에 공기층이 길다. 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액에서도 셀룰로오스가 반경직쇄이므로 충분한 공기층 거리를 두고 방사가 가능하다. 또한 용액내에 포함된 NMMO 수화물 용매를 제거하기 위하여 응고욕을 통과하는데 비스코스 레이온은 섬유 표면이 용매와 응고제와의 빠른 상호확산 흔적으로 인하여 거칠며 섬유 내부에 기공이 존재한다. 반면에 셀룰로오스-NMMO 수화물 용액으로부터 방사한 섬유는 표면이 매끈하며 단면이 둥글고 치밀한 구조로 되어 있다. 그러나 이 섬유는 액정 섬유인 kevlar 섬유에서 나타나는 섬유축 방향으로 수많은 피브릴들이 배열되어 있다. 특히 습윤시 이러한 피브릴화 현상은 최종제품에 큰 영향을 미치게 된다.51) 본 연구는 일정한 공기층을 두고 응고욕액으로 물 및 NMMO 수용액을 사용하여 NMMO에 수화된 물의 양, 방사견인비 등에 따른 다양한 방사방법에 의하여 섬유를 제조할 경우 셀룰로오스 섬유의 물성변화에 대하여 고찰하였다.

방사를 위한 셀룰로오스 원료로는 Buckeye 사에서 공급된 V-60(DPw 855) 및 폐목재로부터 얻은 펄프를 80 ℃에서 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 용매는 49.6 wt% NMMO 수용액을 감압농축하여 과량의 물을 제거하고 실험에 필요한 물함량을 지닌 86.7(n=1.0) wt% NMMO를 각각 제조하였다. 방사용액은 12 wt%의 셀룰로오스를 각각의 NMMO 수화물에 용융 용해시켜 제조하였다. 셀룰로오스 섬유소의 완전한 용해를 위하여 교반기가 부착된 반응기에 넣고 115 ℃에서 60분간 교반 및 탈포과정을 거쳐 고화시켜 사용하였으며 용해시 산화성 분해로 인하여 분자량 저하가 일어나므로 산화방지제로서 n-propyl gallate를 셀룰로오스에 대하여 0.5 wt% 첨가하였다. 방사용액은 노즐 통과 후 공기층을 통과하고 응고액을 통과하였는데, 정체되어 있는 응고액의 액면으로부터 10 mm되는 지점에서 수직형 응고욕조를 거처 추가 응고욕조에서 직각으로 방향

전환하였다.

① 용액 특성에 따른 섬유의 물성 변화

용액의 이방성 발현이 섬유물성 에 미치는 영행을 조사하기 위하여, 편광현미경에서 관찰되는 이방성 특성이 나타나는 온도영역과 방사 견인비를 변화시켜 shear induce orientation의 영향이 섬유물성에 미치는 영향을 조사하고 자 하였다. 방사온도 120~105 ℃ 및 그 이하의 온도에서 방사되었다.

실험 1

방사조건	방사조건	방사조건
V60(DP855)	V60(DP855)	V60(DP855)
노즐: 0.2mm(L/D=1)	노즐: 0.2mm(L/D=1)	노즐: 0.2mm(L/D=1)
토출속도: 0.28g/min	토출속도: 0.26g/min	토출속도: 0.28g/min
온도: 120°C	온도: 110°C	온도: 105°C
압력: 90psi	압력: 140psi	압력: 150psi
권취속도:166rpm(112mpm)	권취속도:155rpm(112mpm)	권취속도:166rpm(112mpm)

방사용액은 Vo의 속도로 노즐을 통과하여 압출된다. 방사노즐에서의 Vo는 다음 식에 의해 계산된다.

$$Vo=Q/(\pi/4)D2$$

여기서 Q는 방출량, D는 노즐의 직경이다. 각각의 방사견인비는 노즐을 통과한 용액의 Vo와 권취속도(Vf)의 비로 결정하였다. Ø0.2 mm 노즐을 사용하여 방사견인비에 따른 섬유의 물성을 Table 3에 나타내었다. 인장강도 및 초기 모듈러스는 방사견인비의 증가에 따라 증가하였으며 연신율은 감소하였다. 섬유 인장강도는 동일한 조건하에서 방사온도가 낮을 수록 증가하는 경향을 보였으며, 105 ℃, 방사견인비 44에서 인장강도 4.9g/d, 탄성률 270g/d, 신도 4.8%로 가장 우수한 물성이 얻어 졌다. 이는 방사 온도가 낮을수록 셀룰로오스 용액의 이방성이 섬유물성 증대에 기여하였기 때문으로 생각된다. 105 ℃ 이하의 온도에서 방사가 가능하다면 더욱 우수한 물성이

표 31. The effect of spinning temperature and spin-draw ratio on the Mechanical properties of cellulose fibers(Nozzle: Ø0.2mm)

온도(℃)		105℃			110℃			120℃		
Air-gab Spinning (10 cm)	연신비	20	25	44	20	25	44	20	25	44
	Elongation (%)	8.5±1.3	8.4±0.9	4.8±0.5	9.6±0.8	8.8±1.1	5.0±0.62	8.5±1.5	8.8±0.6	4.7±0.6
	Tenacity (g/d)	4.2±0.5	4.4±0.3	4.9±0.4	3.8±0.4	4.1±0.4	4.7±0.2	3.5±0.2	3.8±0.2	4.5±0.3
	Tensile modulus (g/d)	211±13	224±10	270±12	181±13	206±15	270±13	183±12	191±8	248±8
	Linear density(d)	2.5±0.7	2.8±0.7	1.9±0.4	3.9±0.7	3.4±0.7	1.8±0.6	3.8±0.7	3.3±0.4	1.7±0.3
	Diameters (μm)	17.0±1.3	16.4±1.2	10.8±0.8	17.0±1.2	16.9±0.9	10.9±0.9	17.7±0.3	16.6±1.2	11.0±0.7

온도(℃)	105℃			110℃			120℃		
견인비	20	25	44	20	25	44	20	25	44
Diameters (μm)	17.0±1.3	16.4±1.2	10.8±0.8	17.0±1.2	16.9±0.9	10.9±0.9	17.7±0.3	16.6±1.2	11.0±0.7

그림 83. 온도에 따른 섬유의 직경크기 변화.

얻어 질 것으로 추정되었으나, 현 방사조건에서는 100 ℃ 이하의 온도에서는 방사를 위한 매우 높은 압력이 요구되고, 토출된 as-spun fiber에 melt fracture이 발생이 되어 정성적인 권취가 어려웠다. 방사견인비 44에서 제조된 섬유의 직경은 통상 상용 섬유의 직경과 비슷한 대략 11 μm가 얻어졌다.

그림 83은 방사온도 및 방사 견인비에 따른 제조된 셀룰로오스 섬유의 X-ray diffraction pattern을 보여 주고 있다. 천연 셀룰로오스는 type I의 결정 구조를 지니고 있으며, 용매에 팽윤되거나 용해된 셀룰로오스는 석출 후에는 type I의 구조를 유지하지 못하고 type II의 구조를 지닌다. 때로는 type III alc type IVemddml 구조가 혼재되기도 한다. 그림 84는 방사온도나 방사견인비에 관계없이 전형적인 type II의 구조를 보여주고 있다. 이들 XRD data로부터 계산된 셀룰로오스 섬유의 결정화도는 표 32에서 보듯이 큰 차이는 나지 않으나, 방사견인비가 클수록 약간 증가하였으며, 방사온도가 낮

KAERI

을 수록 결정화도는 높았다. 보다 낮은 방사온도에서 결정화도의 증가는 낮은 온도에서 이방성특성의 발현 때문으로 생각된다.

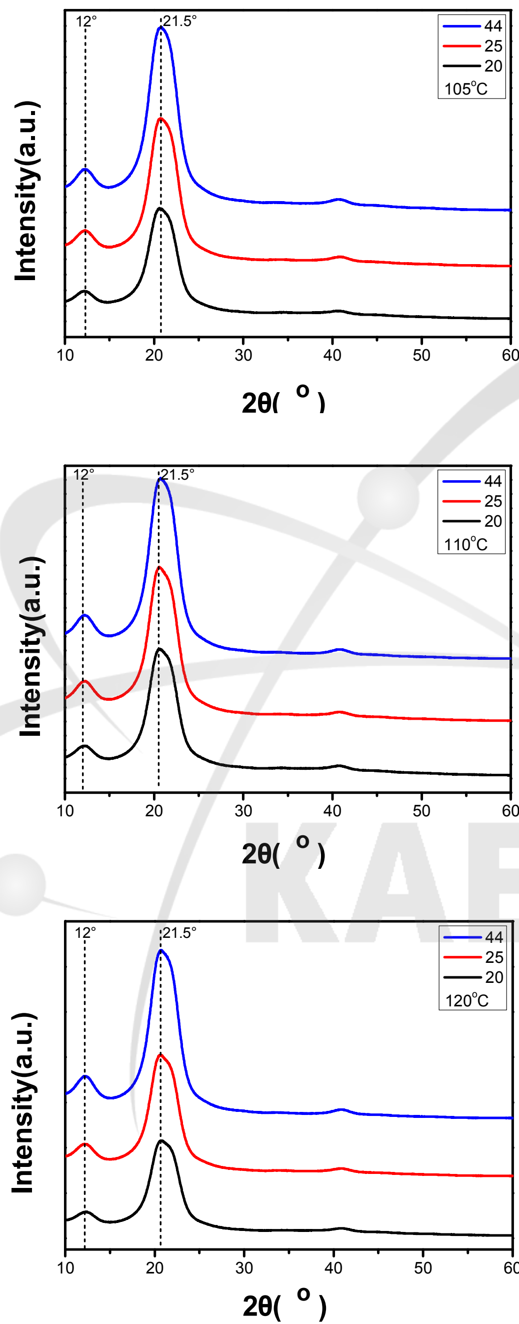


그림 84. X-ray diffraction patterns of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio.(Nozzle : Φ0.2mm)

KAERI

방사온도 및 방사견인비에 따른 제조된 섬유의 분자쇄 배향도를 평가하기 위하여 Figure 20,21,23,24에서 보듯이, 2D-XRD를 이용하여 2θ = 21.5°(100)에 대하여 azimuthal intensity scans(Chi scan)을 실시하였으며, 하기의 식에 의해 분자쇄 배향도를 계산하였다.

$$\text{Orientation (\%)} = \frac{90^\circ - \frac{H^\circ}{2}}{90^\circ} \times 100$$

H (in degrees) 는 FWHM(the full width at half the maximum intensity of peak (100) at 2θ = 21.5°)이다. Table 4는 120 ℃에서 방사되어 제조된 섬유의 방사견인비에 따른 분자 배향도를 나타낸 것이다.

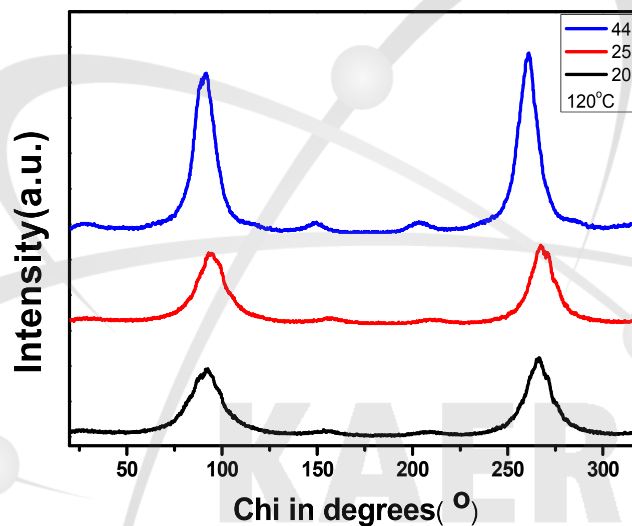
동일한 방사온도에서 방사 견비가 증대될수록 분자쇄 배향도는 약간 증가하였다. 또한 동일한 방사견인비에서 방사온도가 낮을수록 분자쇄 배향도가 약간 증가를 보였다. 이는 보다 낮은 방사온도에서 shear induced orientation에 의한 이방성 특성 증대로 인한 것으로 생각된다.

표 32. FWHM and orientation degree of lyocell fibers at several spin-draw ratio and spinning temperature((Nozzle : Φ0.2mm).

Spinning Temperature(℃)	Spin−draw ratio	FWHM	Orientation (%)	Crystallinity (%)
120	44	10.97	93.9	97.8
	25	14.35	92.0	97.3
	20	17.73	90.2	96.5
110	44	11.82	93.4	98.1
	25	−	−	97.5
	20	−	−	96.9
105	44	10.13	94.4	98.5
	25	−	−	97.9
	20	−	−	97.3

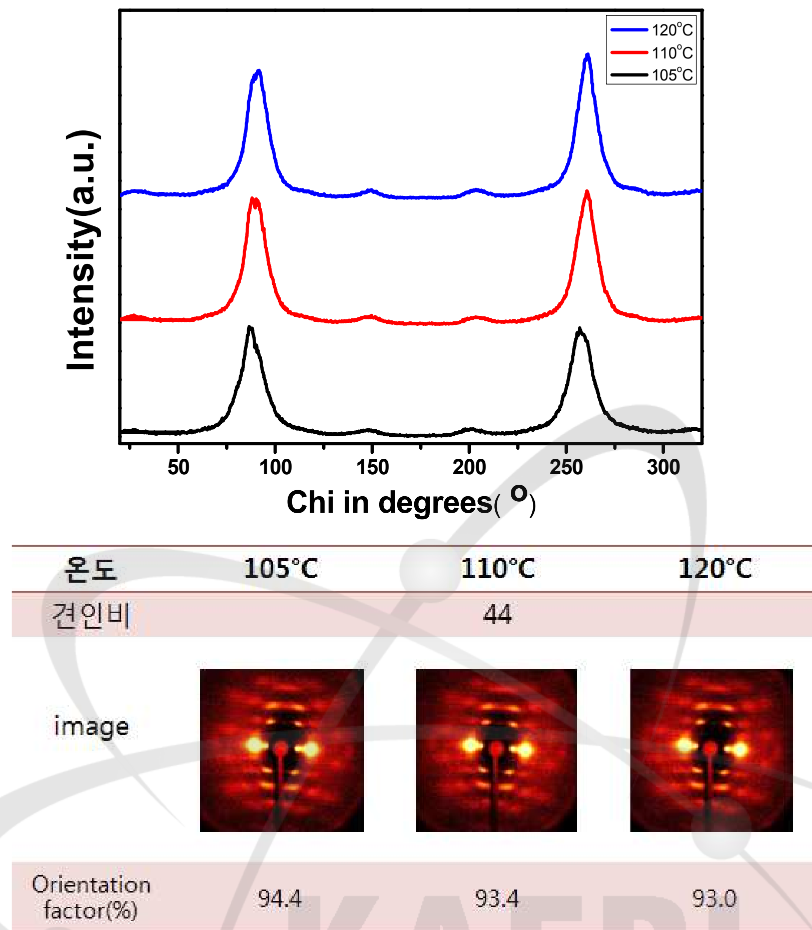
실험 2.

방사조건 GO 0.2wt% V60(DP855) 노즐: 0.3mm(L/D=1) 토출속도: 0.3g/min 온도: 105°C 압력: 60psi 권취속도:163 (rpm) 110 (mpm)	방사조건 GO 0.2wt% V60(DP855) 노즐: 0.3mm(L/D=1) 토출속도: 0.3g/min 온도: 110°C 압력: 40psi 권취속도:163 (rpm) 110 (mpm)	방사조건 GO 0.2wt% V60(DP855) 노즐: 0.3mm(L/D=1) 토출속도: 0.3g/min 온도: 120°C 압력: 30psi 권취속도:163 (rpm) 110 (mpm)



견인비	20	25	44
image			
Orientation factor(%)	90.2	92.0	93.9

그림 85. 2D-XRD of lyocel fibers prepared at 120 ℃ and spin-draw ratio.(Nozzle : Ø0.2mm)



온도	105°C	110°C	120°C
견인비		44	
image			
Orientation factor(%)	94.4	93.4	93.0

그림 86. 2D-XRD of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio of 44.(Nozzle : Ø0.2mm)

더 낮은 온도에서 방사가 이루어진다면 셀룰로오스 용액의 이방성이 섬유물성에 미치는 영향이 보다 극명하게 나타날 것으로 기대가 되었으나, 상기 조건에서는 방사가 어려워 노즐 직경을 증대하여 Ø0.3 mm를 사용한 실험이 상기 실험 2와 같이 진행하였다.

0.3 mm 노즐을 사용하여 방사견인비에 따른 섬유의 물성이 표 33에 나타내었다. 방사온도 90~100 ℃의 영역에서는 Ø0.2 mm 노즐에 비하여 방사 압력은 현저하게 낮아졌으나, 안정된 섬유를 권취하기는 어려웠다. 그러나 비슷한 토출량에서 비슷한 섬유직경을 얻기 위해서는 Ø0.2 mm 노즐 보다 방사견인비가 44에서 90으로 거의 2배로 현저히 증가되었다. 이는 공기층 구간에서 as-spun fiber가 경험하는 informational shear stress가 0.2mm 노즐 방사보다 훨씬 크므로 이방성 용액의 shear induced orientation이 보다 심화될 것으로 추정된다. 인장강도 및 초기 모듈러 스는 방사견인비

KAERI

의 증가에 따라 증가하였으며 연신율은 감소하였다. 섬유 인장강도는 동일한 조건하에서 방사온도가 낮을수록 증가하는 경향을 보였으며, 105 ℃, 방사견인비 90에서 인장강도 6.0g/d, 탄성률 260g/d, 신도 5.3%으로 Ø0.2 mm 노즐보다 훨씬 우수한 물성이 얻어졌다.

이는 방사 온도가 낮을수록 셀룰로오스 용액의 이방성이 섬유물성 증대에 기여하였기 때문으로 생각된다. 방사견인비 90에서 제조된 섬유의 직경은 통상 상용 섬유의 직경과 비슷한 대략 10 ㎛가 얻어졌다

실험 1과 2를 비교하면, 온도에 따른 이방성 용액 배향효과보다도, 섬유의 기계적 물성에는 방사견인비 효과가 더 큰 것으로 나타났다. Ø0.3 mm노즐을 사용하여 120 ℃에서 방사견인비 90으로 제조한 섬유의 기계적물성은 인장강도 5.6g/d, 탄성률 250g/d, 신도 6.1%로. Ø0.2 mm노즐을 사용하여 105 ℃에서 방사견인비 44로 제조한 섬유의 기계적물성은 인장강도 4.9g/d, 탄성률 270g/d, 신도 4.8% 보다 우수한 물성을 나타내었다.

그림 87은 방사온도 및 방사 견인비에 따른 제조된 셀룰로오스 섬유의 X-ray diffraction pattern을 보여 주고 있다. 방사노즐의 직경이 커지게 되면 동일 토출량에서 비슷한 섬유직경을 얻기 위해서는 방사견인비가 44에서 90으로 2배 이상 증대된다. 그림 90.는 방사견인비가 급격히 증대되었음에도 전형적인 type II의 구조를 보여주고 있다. 이들 XRD data로부터 계산된 셀룰로오스 섬유의 결정화도는 방사견인비의 차이에 따른 큰 변화는 보이지 않지만 방사견인비가 높을수록, 방사온도가 낮을수록 결정화도는 미약하나마 증가 하였다. 그리고 Ø0.2 mm 노즐을 사용한 경우보다 결정화도는 약간 증가하였다. 이는 2배 정도 더 높은 방사견인비에 의한 분자쇄 배향에 따른 것으로 추정된다

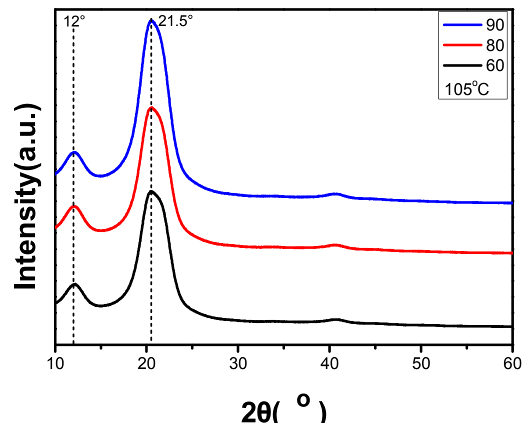
표 33. The effect of spinning temperature and spin-draw ration on the Mechanical properties of cellulose fibers(Nozzle : Φ0.3mm)

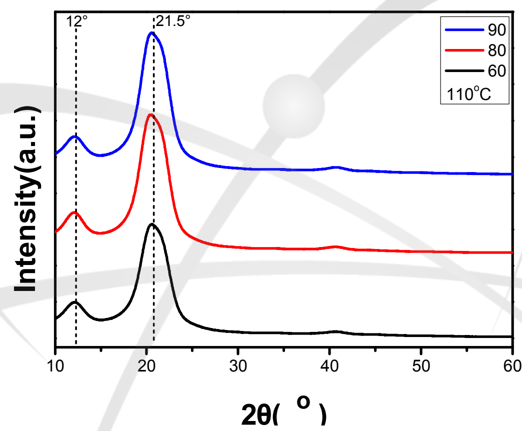
온도(℃)		105℃			110℃			120℃		
Air-gab Spinning (10 cm)	연신비	60	80	90	60	80	90	60	80	90
	Elongation (%)	5.73±0.8	5.5±0.6	5.3±0.4	5.4±0.5	5.2±0.7	5.2±0.7	6.6±0.7	6.4±0.9	6.1±0.8
	Tenacity (g/d)	5.5±0.5	5.8±0.5	6.0±0.2	5.3±0.3	5.6±0.3	5.8±0.4	5.1±0.3	5.4±0.4	5.6±0.3
	Tensile modulus (g/d)	251±15	257±12	263±13	248±10	276±13	277±13	247±13	249±16	250±13
	Linear density(d)	1.7±0.7	1.2±0.2	1.0±0.1	1.8±0.5	1.2±0.3	1.1±0.2	1.7±0.3	1.4±0.2	1.1±0.2
	Diameters (μm)	13.4±0.5	12.3±0.7	9.7±0.3	14.0±0.5	12.0±0.4	10.1±0.4	13.2±0.8	11.9±0.7	9.8±0.9

표 34는 Φ0.3 mm 노즐을 사용한 방사에서 방사온도와 방사견인비에 따른 분자쇄 배향도를 나타낸 것이다. 노즐 직경의 증대는 유사 토출량 및 유사 섬유직경에서 방사견인비의 큰 증가가 일어난다. 따라서 표 35. 에서 보듯이 이는 기계적 물성의 증대효과가 뚜렷하였다 그러나, 분자쇄 배향성에 있어서는 Φ0.2 mm 노즐을 사용한 경우와 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

표 34. FWHM and orientation degree of lyocell fibers at several spin-draw ratio and spinning temperature((Nozzle : Φ0.3mm).

Spinning Temperature(℃)	Spin-draw ratio	FWHM	Orientation (%)	Crystallinity (%)
120	90	13.5	92.5	64.3
	80	14.4	92.0	58.4
	60	16.0	91.1	55.8
110	90	12.7	92.9	65.3
	80	-	-	59.3
	60	-	-	57.1
105	90	11.8	94.4	66.4
	80	-	-	60.2
	60	-	-	58.9





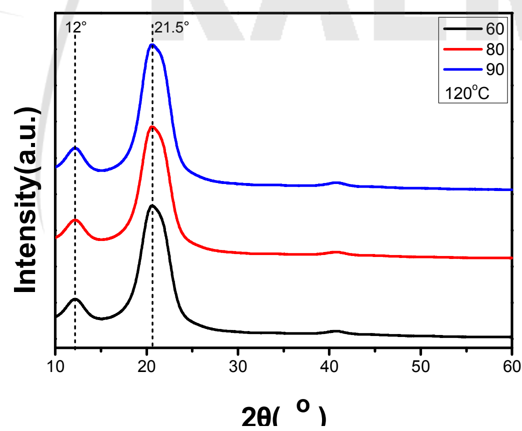
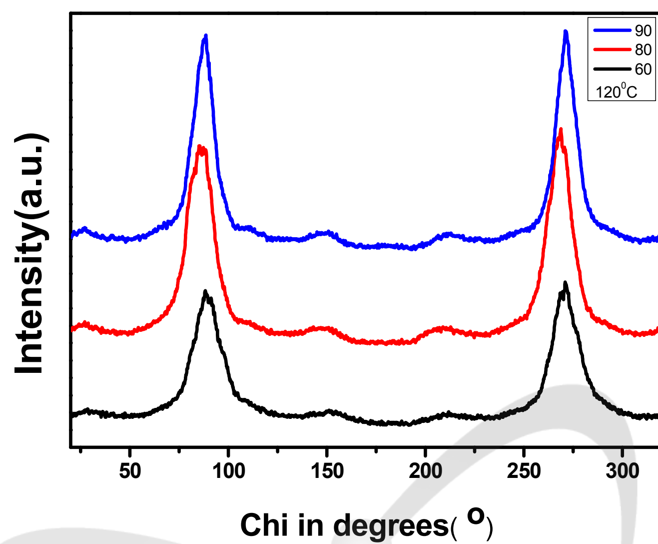
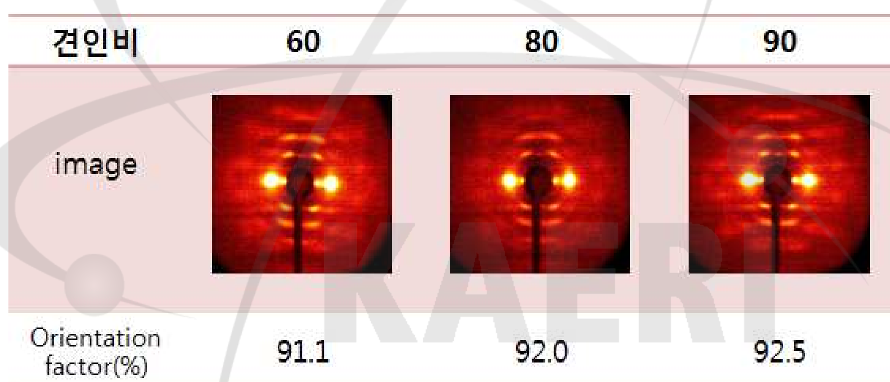


그림 87. X-ray diffraction patterns of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio.(Nozzle : Ø0.3mm)

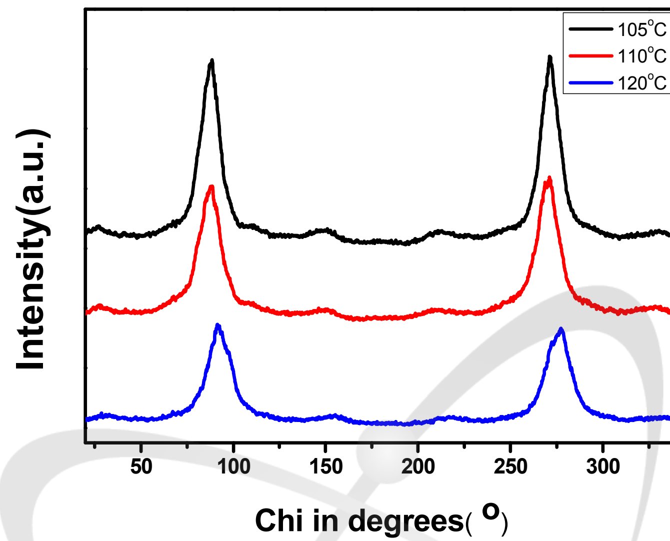
KAERI





견인비	60	80	90
image			
Orientation factor(%)	91.1	92.0	92.5

그림 88. 2D-XRD of lyocell fibers prepared at 120 ℃ and spin-draw ratio.(Nozzle : Ø0.3mm)



온도	105°C	110°C	120°C
견인비		90	
image			
Orientation factor(%)	94.4	92.9	92.5

그림 89. 2D-XRD of lyocell fibers prepared at several spinning temperature and spin-draw ratio of 44.(Nozzle : Ø0.3mm)

실험 3.

방사조건 GO 0.2wt% V60(DP855) 노즐: 0.3mm(L/D=1) 토출속도: 0.3g/min 온도: 105℃ 압력: 60psi 권취속도:163 (rpm) 110 (mpm)	방사조건 GO 0.2wt% V60(DP855) 노즐: 0.3mm(L/D=1) 토출속도: 0.3g/min 온도: 110℃ 압력: 40psi 권취속도:163 (rpm) 110 (mpm)	방사조건 GO 0.2wt% V60(DP855) 노즐: 0.3mm(L/D=1) 토출속도: 0.3g/min 온도: 120℃ 압력: 30psi 권취속도:163 (rpm) 110 (mpm)

실험 3에서는 GO 복합 lyocell 섬유를 제조하여 그 물성을 조사하였다. GO 수용액은 대략 1 wt% 농도에서 상온에서 이방성을 나타내는 color texture를 형성한다. 그러나 NMMO.H2O/GO 혼합용액은 기대와는 달리 GO 함량 1 wt%에서 이방성을 나타내는 이방성을 나타내지 않았다. (그림 90)

셀룰로오스에 대하여 0.2~1 wt% GO를 함유한 방사용액으로부터 제조된 섬유의 물성을 표 35에 나타내었다. 섬유 인장강도는 동일한 조건하에서 방사온도가 낮을수록 약간 증가하는 경향을 보였으며, 105 ℃, 방사견인비 90에서 인장강도 5.2g/d, 탄성률 243g/d, 신도 5.2%로, GO가 함유되지 않은 경우의 인장강도 6.0g/d, 탄성률 260g/d, 신도 5.3%보다 인장강도 및 탄성률이 약간 낮아졌다. 이는 GO가 보강효과 보다는 defect로 작용하였기 때문으로 생각되며, GO 혼합용매의 고화에 따른 불균일성, 셀룰로오스와의 고상 혼합에 따른 불균일성 및 solid dope에서 GO의 석출 등 균질 용액을 형성하지 못하였기 때문으로 사료된다.



그림 90. Polarized photo images of aq. GO(1 wt%) and NMMO.H2O/GO mixture solution(1 wt%)

KAERI

표 35. The effect of GO on the Mechanical properties of cellulose fibers(Nozzle : Ø0.3mm)

GO 함량		0.2wt%			0.5wt%	1.0wt%		
온도(℃)		105℃	110℃	120℃	120℃	105℃	110℃	120℃
Air-gab Spinning (10 cm)	연신비	90	90	90	90	90	90	90
	Elongation (%)	5.2±0.8	5.1±0.5	5.0±0.5	4.7±0.4	4.3±0.5	4.8±0.6	1.4±0.6
	Tenacity (g/d)	5.4±0.7	5.3±0.4	5.2±0.1	5.0±0.3	4.9±0.3	4.8±0.3	4.7±0.3
	Tensile modulus (g/d)	248±11	243±15	243±17	243±16	252±10	250±12	247±7
	Linear density(d)	1.5±0.5	1.4±0.4	1.5±0.2	1.2±0.3	1.4±0.4	1.5±0.3	1.5±0.3
	Diameters (μm)	10.8±0.8	10.2±0.5	11.2±0.3	9.8±0.5	11.0±0.4	10.9±0.3	10.2±0.3

GO 함량이 증가 할수록 인장강도와 신도는 감소하였으며 초기 탄성률은 큰 변화가 없었다. 그러나 방사온도가 낮을수록 인장강도는 증가하였고 이는 방사용액의 이방성 발현 때문인 것으로 생각되었다.

KAERI

실험 4.

방사조건
폐목재 cellulose 12wt%
노즐: 0.3mm(L/D=1)
토출속도: 0.3g/min
온도: 120°C
압력: 30psi
권취속도:163 (rpm)
110 (mpm)

폐목재로부터 얻은 셀룰로오스를 사용하여 12 wt%의 방사용액을 제조하였다. 이를 Ø 0.3 mm 노즐을 사용하여 셀룰로오스 섬유를 제조하였다. V60 펄프 보다 순도가 낮아 방사기 필터에 미용해 성분이 잔류되어 있었다. 제조된 섬유의 물성은 표 36에 나타내었다. 방사용액의 방사성은 셀룰로오스 순도에 매우 큰 영향을 받는다. 순도가 낮을 경우 방사성이 떨어져 고배율 방사견인비 얻을 수 없다. 본 실험에서 사용된 폐목재 기반

펄프는 V60에 비하여 비슷한 방사 조건에서 방사견인비가 약 78로 90인 V60보다도 방사성이 떨어 졌다. 따라서 표 38.에서 보듯이 제조된 섬유의 물성이 V60에 비하여 많이 열악하였다. 그러나 고분도의 펄핑이 이루어진다면 폐목재 기반 펄프로 부터도 우수한 물성의 섬유를 제조할 수 있을 것이다.

표 36. The Mechanical properties of waisted wood based cellulose fibers(Nozzle : Ø0.3mm)

온도(℃)		120℃
Air-gab Spinning (10 cm)	연신비	78
	Elongation (%)	3.7±0.6
	Tenacity (g/d)	3.5±0.2
	Tensile modulus (g/d)	214±19
	Linear density (d)	1.8±0.2
	Diameters (μm)	

섬유의 물성에 영향을 미치는 인자들

본 실험에서는 방사용액의 이방성 특성을 이용한 고강도 섬유를 제조하기 위한 조건을 조사하였으며, 노즐의 L/D는 1이었다. 그러나 섬유의 물성은 방사노즐 L/D에 영향을 받는다, S/D가 클수록 토출압력이 증대되나 노즐에서 분자 배향성을 증대를 이룰 수 있다. 방사견인비 4.2~8.4에서, 방사노즐 L/D의 증가에 따라 인장강도 및 초기 모듈러스가 증가하였다. 한편 섬유의 건조 상태에 따른 영향을 보면 장력이 없는 상태에서 건조된 섬유의 연신율은 권취 보빈에 장력을 가한 상태에서 건조된 섬유의 연신율보다 더 컸다. 공기층 거리가 길수록 노즐에서 압출된 용액은 응고욕조로 들어가기 전에 많은 연신이 일어나며, 반대로 공기층 거리가 짧으면 상대적으로 응고욕조 내에서 많은 연신이 일어난다. 공기층 거리 300~500 mm에서 섬유의 인장강도가 최소값을 보였으며 연신율은 최대값을 보였다. 주어진 실험조건에서 이 공기층에서는 공기층 연신응력과 응고액 연심응력의 합이 낮은 것으로 측정된다.

또한 공기층 구간에서 air-quenching에 따른 결과를 보면, 건조된 공기와 습도 조절

KAERI

을 한 공기를 공기층에 각각 적용한 것으로 응고액 표면으로부터 100 mm되는 거리에 서 주입한 것이다. 건조 공기를 주입시킨 경우 섬유의 연신율은 습도 조절을 한 섬유보다 높게 나타났다.

그리고, 응고욕조 조성에 따른 섬유의 물성 변화를 보면, 응고욕조 조성은 50 wt% NMMO 수용액을 사용하여 증류수를 추가하여 0~50 wt%로 각각 만들었다. 방사견인비 4.2, 노즐 L/D=2, 방사온도 115 ℃의 조건에서 공기층 거리 100~780 mm 구간에서 각각의 응고욕조 조성을 달리하여 응고시킨 섬유의 물성을 보면, 먼저 인장강도와 초기 모듈러스는 응고욕조 내 NMMO 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 반면에 연신율은 NMMO 농도 증가에 따라 큰 변화를 보이지 않으며 공기층 거리가 짧아질수록 감소함을 보였고 0~10%의 NMMO의 경우 가장 높은 연신율을 보였다. 이것으로부터 응고욕조 내의 NMMO 농도가 낮을수록, 공기층 거리가 클수록 더 높은 물성을 가지는 섬유를 제조할 수 있었다.

DPw 855인 셀룰로오스를 방사한 섬유의 인장강도는 DPw 670보다 더 높게 나타났으나 연신율은 더 낮아졌다. 또한 셀룰로오스의 농도가 증가하면 인장강도는 증가하였다. DPw 940인 셀룰로오스의 농도가 10→18 wt%로 높아짐에 따라 인장강도는 증가하는 경향이었고 연신율은 감소하는 경향이었다.

수화도가 낮아질수록 인장강도가 증가하였으며 일반적으로 강도가 증가하면 연신율은 감소하는 것과는 다르게 n=0.72인 경우 인장강도 증가와 함께 연신율도 증가함을 보였다. 이것은 수화도가 낮음에 따라 용액의 mesophase 형성에 따른 더 높은 배향성을 가짐을 가리킨다.

상기와 같이 매우 다양한 인자들이 셀룰로오스 섬유의 물성이 영향을 미치고 있다. 따라서 여러 인자들을 최적화 하면 현물성보다 우수한 초고강도 셀룰로오스 섬유의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

2. 플라즈마처리를 통한 기계적 물성 향상 연구

가. 연구의 목적

플라즈마 처리의 경우 산·염기의 상호 균형을 변경하는데 효과적으로 기계적 특성 향상 측면에서 이점을 지니고 있다. 특히, 기존의 화학적 가공법에 비하여 플라즈마 가공 처리는 소재의 고유한 특성 변화 없이 표면의 처리만이 가능하여 표면 특성의 최적화에 적합한 장점을 지니고 있으며, 플라즈마 처리 공정 중에 유해한 물질이 발생하지 않아 친환경적인 공정으로 본 연구의 성격과 적합하다.

나. 실험

본 연구원에서 설치된 유도 결합 플라즈마 장치(Thermal CVD&ICP System)를 이용하여 플라즈마 처리하였으며, 플라즈마 처리 조건은 13.56MHz의 주파수에서 각각 Ar, O2, N2, H2, Ar-H2, O2-N2의 단일 및 혼합가스 분위기를 사용하여 20W, 30W, 50W, 100W로 RF 파워로 처리하였다.

강도측정에 있어 섬유물성측정기(FAVIMAT+)를 이용하여 플라즈마 처리 조건에 따른 리오셀 섬유의 강도 특성을 분석하였다.

다. 연구 결과 및 고찰

① 플라즈마 처리 분위기에 따른 리오셀 섬유의 강도 특성 분석

㉮ 플라즈마 처리 분위기에 따른 라이오셀 섬유의 강도 특성 분석은 각각 Ar, O2, N2, H2, Ar(7)-H2(3), O2(8)-N2(2)의 단일 및 혼합가스 분위기에서 RF generator를 이용한 유도 결합 플라즈마 방식으로 실험하였다. 각각의 결과에 따른 강도 특성 분석은 Textechno사의 FAVIMAT+ 모델을 사용하였으며, 측정 결과는 평균값으로 환산, 표 37에 나타내었음.

㉯ 단일 가스로는 Ar 분위기에서 가장 평균적인 강도 특성이 좋았으며, O2 분위기에서 가장 강도 특성이 떨어지는 것으로 확인됨. 혼합가스의 경우 Ar과 H2 가스의 경우 단일 가스 분위기를 이용하였을 때 보다 평균적인 강도 특성이 상승하였으며, O2와 N2 가스의 혼합 시에는 강도 특성이 오히려 하락하는 것을 확인함. 플라즈마 처리 전의 샘플(3.535g/den)에 비하여 강도 특성이 하락한 것은 RF 파워 30W의 경우 이미 리오셀 섬유의 열분해 온도에 도달하였기 때문인 것으로 추정되며, 추후 더욱 낮은 파워 하에서 실험이 필요함.

표 37. 조건별 가스 분위기 따른 물성

	Ar	N_2	H_2	O_2	Ar-H_2	N_2-O_2
Tenacity (g/den)	3.208	3.022	2.868	2.658	3.278	2.574

② 플라즈마 처리 파워에 따른 리오셀 섬유의 강도 특성 분석

㉮ 플라즈마 처리 파워에 따른 리오셀 섬유의 강도 특성 분석은 Ar 가스(30sccm) 분위기에서 유도 결합 플라즈마 방식을 이용하여 진행됨. RF generator를 통해 플라즈마를 생성하였으며, 플라즈마 처리 시 이용된 RF 파워는 20W, 30W, 50W, 100W로 각각의 결과에 따른 강도 특성 분석은 Textechno사의 FAVIMAT+ 모델을 사용함. 각각의 측정 결과는 평균값으로 환산, 표 38에 나타내었음.

㉯ 플라즈마 생성 과정에서 열이 발생하며 RF 파워의 증가에 따라 발열 온도 역시 증가함. 라이오셀 섬유가 250℃에서 열분해 반응을 일으키며 350℃에서 완전히 분해된다는 점을 고려하였을 때, RF 파워 30W 부근에서 열분해 반응 온도에 도달, 100W에 이르면 분해 온도를 넘어서는 것으로 확인됨. 20W에서 플라즈마 처리 시 처리하지 않은 섬유에 비하여 강도 특성이 9% 증가한 것을 확인, 현재의 장비로 RF 파워가 18W에서부터 안정된다는 점을 고려하였을 때, 20W의 RF 파워를 이용하여 플라즈마 처리를 하는 것이 리오셀 섬유의 열분해 온도에 도달하지 않으며 플라즈마 처리 효과를 볼 수 있는 최적의 조건으로 고려됨.

표 38. 파워 따른 물성 변화

	0W	20W	30W	50W	100W
Tenacity(g/den)	3.535	3.885	3.208	2.930	Pyrolysis
증감비율		9.9%(+)	9.2%(-)	17%(-)	-



그림 91. 플라즈마처리 장치

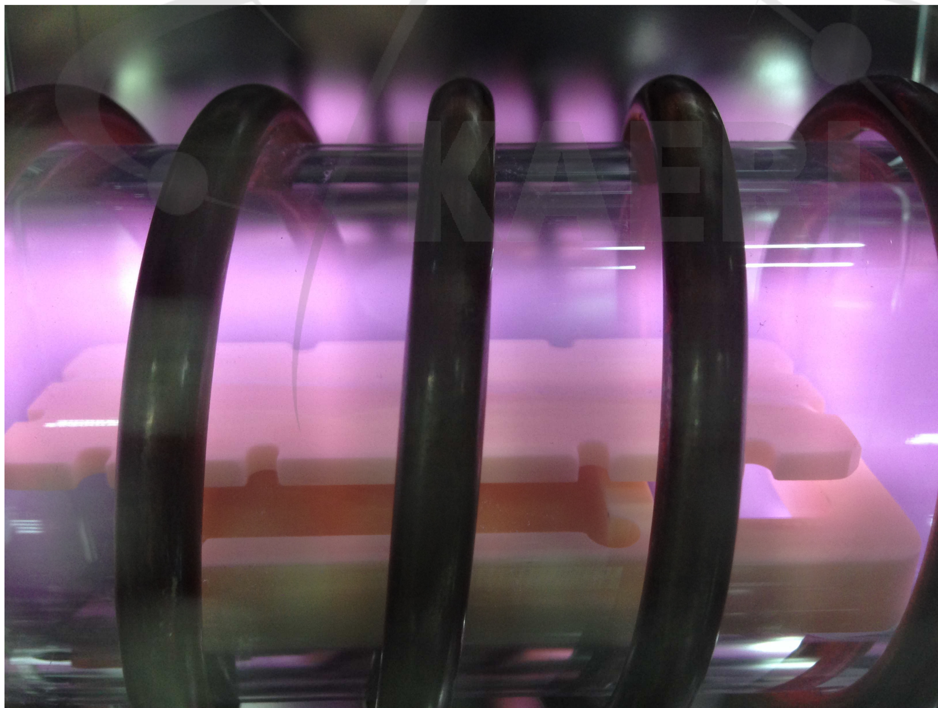


그림 92. 플라즈마 처리 공정

3. 리그닌을 활용한 항균성 나노섬유 및 자가 치유 마이크로캡슐 개발 연구

3.1. 리그닌을 활용한 항균성 나노섬유

가. 서 론

화석 기반 물질의 대량 소비는 환경오염 및 전 지구적 온난화 등 인류에 직접적인 위협을 가하는 수준에까지 도달하였다. 이로 인해안정성과 효율성을 지니면서 화석 물질을 대체할 수 있는 물질의 필요성이 높아졌고, 이를 실현시키기 위한 기술 개발이 과학계의 화두로 떠올랐다.

바이오매스(biomass)란 에너지로 이용할 수 있는 식물이나 생물을 의미하며, 재생이 가능하고 이산화탄소를 광합성에 의해 흡수한다는 점에서 탄소 중립적(carbon neutral)이라는 장점을 지닌다. 그 중 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 셀룰로오스(cellulose)와 리그닌(lignin)으로 구성된 목질계 자원으로, 특유의 생분해성으로 인해 화석물질의 대안 중 하나로 주목받으며, 에너지원으로부터 생체고분자까지 다양한 형태로의 전환이 이루어지고 있다 (Lee et. al., 2009).

리그닌(lignin)은 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 함께 목본식물의 목질부(xylem)를 구성하는 지용성 페놀고분자로, 일반적으로 102℃의 오븐에서 함량에 도달할 때까지 건조한 목재의 무게인 전건(全乾) 무게의 15-30% 정도를 차지한다. 리그닌은 그림 93의 p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol과 sinapyl alcohol 이라는 전구물질들이 C-C 와 β-O-4 결합에 의한 3차원 수지상 구조를 이룬다. 이와 같은 리그닌의 화학 구조는 원유에서 유래한 페놀성 고분자의 구조와 유사하여 화석 기반 물질을 대체할 수 있는 물리•화학적 특성을 지닌다. 천연 폴리페놀 화합물인 리그닌은 그 구조적 특성으로 인해 항균성, 항산화성 등의 천연 기능성을 발휘하는 것으로 알려져 있다.

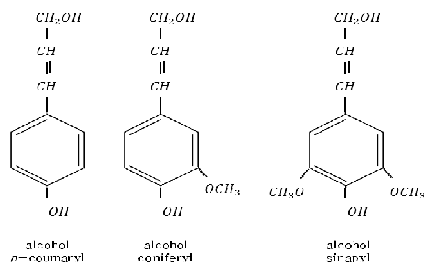


그림 93. Precursors of lignin.

리그닌은 목질로부터 단리(單離)하는 방법에 따라 천연 리그닌(milled wood lignin, MWL), 산업공정 리그닌(technical lignin), 당화공정 리그닌(lignin residue)으로 분류된다. 그 중 산업공정 리그닌은 화학 펄핑 공정의 부산물인 흑액(black liquor)으로부터 정제된 리그닌을 의미하는데, 펄핑 과정에서 발생하는 리그닌의 2% 미만이 회수 후 상품으로 전환되어 그 이용가치가 매우 낮은 실정이다. 하지만 친환경적이고 재생 가능한 원료의 중요성이 높아짐에 따라 자원으로서의 효용가치가 낮았던 리그닌이 재조명되고 있어, 보다 고부가가치 제품으로 리그닌을 활용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이와 같이 리그닌은 화석 기반 물질의 대체재로서 주목받고 있지만, 섬유•재료분야에서의 리그닌은 그 연구 및 활용이 미비한 실정이다.

전기방사는 고분자 용액 또는 용융물에 고전압을 가하여 나노스케일의 섬유를 제조하는 기술로 공정이 비교적 간단하여 용이하게 나노섬유를 형성할 수 있다. 전기방사는 가용성(可溶性)을 지닌 모든 고분자에 적용할 수 있고 다른 고분자와의 혼합이 자유롭다는 장점으로 인해 셀룰로오스나 키토산 같은 천연 고분자의 섬유화에 사용되고 있고, 방사용액의 제조 시 용매의 선택을 통해 환경 친화적인 생산 공정을 디자인할 수 있다는 특징을 지녀 최근 친환경 섬유 연구에 도입되고 있다. 전기방사를 통해 얻어진 나노섬유 웹은 가늘고 유연하며 초박막, 초경량으로 미세한 공극 구조의 특징을 지녀 인체에서 발생하는 수분은 배출하면서 외부의 유해환경으로부터 인체를 보호한다는 점에서 상처 드레싱과 같은 의료용 소재로의 활용 가능성이 매우 높다. 뿐만 아니라, 나노섬유 웹의 무게대비 넓은 표면적으로 인해 나노섬유에 기능성을 부여할 경우 섬유 표면에 노출되는 기능성 작용기가 증가하여 그 성능을 극대화할 수 있다는 점에서 항균성, 원적외선 등을 지닌 기능성 소재의 개발에도 이점을 지닌다.

탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNT)는 나노스케일의 1차원 원통구조라는 형태학적 특성과 함께 우수한 기계적, 열적, 그리고 전기화학적 특성을 지니고 있다. 이러한 특성과 함께, 균주와 접촉할 경우 CNT의 뾰족한 형태적 특성에서 기인한 항균성이 발휘된다는 선행 연구가 보고되고 있어 복합재료뿐만 아니라 나노/바이오 분야와 같은 다양한 응용분야에서 활용이 가능한 미래 핵심소재로 일컬어지고 있다. 또한 전기방사를 통한 CNT 복합나노섬유의 제조 및 이를 통해 복합재료의 성능을 향상시킨 사례들은 널리 보고된 바 있다.

산업공정 리그닌의 전기방사는 최근 10여 년간의 연구를 통하여 성공사례가 보고되고 있다. 대부분의 경우, 목질로부터 리그닌을 단리(單離)하는 과정 중에 발생하는 저분자화로 인해 100% 리그닌만으로는 전기방사가 가능한 점도를 구현할 수 없었고, 이에 매개체 고분자(carrier polymer)로poly(vinyl alcohol)(PVA)이나 poly(ethylene oxide)(PEO)와 혼합하여 전기방사 하였다.

앞서 소개된 사례들이 탄소 섬유(carbon fiber)나 복합 재료의 전구체를 제조하는 것을 목적으로 리그닌을 섬유화 하였으나, 최근 전기방사를 통하여 리그닌 나노섬유 웹을 제조하고 이로부터 리그닌이 지니는 항균성 및 생분해성이 발현됨이 보고되었다. 그러나 개발된 섬유는 그람양성균에만 제한된 항균 성능을 발휘하고 낮은 기계적 물성을 나타내어, 바이오매스 기반 리그닌 나노섬유의 효용가치를 높이고 그 응용가능성을 확대하기 위해서는 추가적인 연구가 요구되는 시점이다.

이에, 본 연구에서는 이와 같은 연구배경을 바탕으로 크게 2가지 응용소재연구결과를 제안하고자 한다. 구체적으로는 다음과 같다.

첫 번째로는 리그닌에 CNT의 첨가로 복합나노섬유를 제조하고 기계적물성의 향상과 향균성을 갖는 기능성 복합나노섬유를 개발하고자 한다.

두 번째로는 초음파 중합방법으로 리그닌을 이용하여 마이크로캡슐을 제고하고 동시에 캡슐 내부에 경화제(oil) 또는 탄소나노튜브를 첨가하여 고분자 매트릭스의 물성을 제어할 수 있는 자가치유형 마이크로캡슐을 개발하고 한다.

나. 실험 및 방법

(1). 시료 및 시약

전기방사를 위한 리그닌으로 lignin, alkali (low sulfonate content) (Mw=~10,000, Sigma Aldrich Co., USA)를 사용하였고 용이한 전기방사를 위한 매개체 고분자(carrier polymer)로서 poly(vinyl alcohol)(PVA) (〉99% hydrolyzed, Mw=89,000-98,000, Sigma Aldrich Co., USA)을 사용하였다. 항균성을 향상시키기 위하여 직경이 7-10 ㎚인 다중벽 탄소나노튜브(Multi-wall carbon nanotube, MWNT, Nanosolution, Korea)를 첨가하였고 용매 및 분산용액으로는 증류수를 사용하였다. 단, 리그닌을 이용한 CNT분산의 최적 조건을 찾기 위해서는, 용이한 광학적 분석을 위하여 단일벽 탄소나노튜브(Single-wall carbon nanotube, SWNT, Nanosolution, Korea)를 사용하였다.

(2). 전기방사 및 불용화 (Insolubilization)

방사용액은 위의 과정을 통해 얻어진 CNT 분산 용액과 나머지 리그닌/PVA 혼합 수

용액을 혼합하여 방사용액을 제조하였다. 이때, 선행 연구에 기초하여 최종 고분자 내의 리그닌:PVA 함량은 1:1이 되도록 조절하였고, 리그닌/CNT 복합나노섬유에는 전체 고분자 함량의 1 wt%가 되도록 CNT를 첨가하였다.

제조한 2개의 용액은 실온에서 24시간 교반한 후, 니들게이지 21 gauge, 용액 공급속도 7-10 ㎕/m, 전압 25-30 kV, 방사거리 10 ㎝의 조건으로 전기 방사하였다. 전기방사 장치는 40㎝ 거리 내에서 왕복 운동하는 수직 전기방사기(NCC-ESP100, Nano NC Co., Korea)를 사용하였다. 나노섬유의 강도를 보강하기 위해 100% 폴리에스터(polyester, PET) 부직포 위에 방사하여, 부직포 위에 나노섬유 웹이 적층된 형태로 제조하였다.

제조한 나노섬유 웹은, 섬유 내 잔존 용매를 제거하기 위하여 진공 건조기(OV-11, JEIO TECH, Korea)를 사용하여 50℃에서 24시간동안 건조하였다. 건조한 나노섬유 웹은 수분에 대한 안정성을 부여하기 위해 수증기 처리, 광가교 처리, 열처리를 통하여 가교 결합을 유도하여 불용화 하였다.

(3). 평가방법

리그닌에 의한 CNT의 분산 정도를 알아보기 위해서 리그닌에 분산된 CNT용액을 실리콘 웨이퍼에 떨어트린 후 주사전자현미경 (FE-SEM, NOVA nanoSEM 450, FEI, USA) 을 이용하여 관찰하였다. 또한, 자외선-가시광선 분광 분석기 (UV-vis spectrometer, JASCO, Japan)로 용액 내 CNT의 분산 상태 즉 금속성(M11: 400-600 nm)과 반도체성(S11: 800-1600nm, S22: 550-900 nm) CNT의 분포 및 개별화 상태를 확인하고, 터비스캔 (Turbiscan, Formulaction, France)을 사용하여 용액의 분산 안정성을 24 시간 동안 측정하였다. 전기 방사된 나노섬유의 모폴로지 관찰과 섬유내의 CNT를 관찰하고자 투과전자현미경(TEM)(Tecnai G2, FEI, USA)을 사용하였다. 전기전도성을 지니는 CNT는 방사용액의 점성과 전기방사 공정중의 전기장에 영향을 미치고, 이는 제조된 리그닌/CNT 복합나노섬유의 형태 및 표면 특성에 영향을 줄 수 있다.

제조된 리그닌/CNT 복합나노섬유를 백금(Pt)으로 코팅한 후 주사전자현미경(FE-SEM)(NOVA nanoSEM 450, FEI, USA)을 이용하여 모폴로지를 관찰하고, 이미지 분석 프로그램인 Image J(National Institutes of Health, USA)를 통해 SEM 사진으로부터 나노섬유의 직경 및 분포도를 측정하였다. 이때, 200가닥 이상의 섬유를 측정하고 모든 분석 결과는 CNT가 포함되지 않은 리그닌 나노섬유의 측정 결과와 비교하였다.

CNT가 리그닌의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 리그닌/CNT 복합나

노섬유의 인장강도 및 열분해 특성을 측정하고, 이를 리그닌 나노섬유와 비교하였다. 인장강도 측정 시료는 동일한 웹 밀도(40 g/㎡)의 나노섬유 웹을 사용하였고 ASTM D638에 준하여 dog-bone 형태로 제조하였다. 시험은 만능 재료 시험기 (UTM 5567A, Instron, USA)로 최소 5개 이상의 시료를 측정하였다. 리그닌/CNT 복합나노섬유의 열분해 특성은 열 중량 분석기 (TGA, Q50, TA Instrument, USA)를 사용하여 질소 분위기에서 10 ℃/min 으로 승온하면서 900 ℃까지 측정하였다.

리그닌/CNT 복합나노섬유의 의료용 소재 응용을 염두에 두고 수분 흡수 및 보유 특성을 평가하였다. 각기 5개의 시료를 측정하며, 측정 시료는 완전히 건조한 후 시험하였다. 수분 흡수성을 평가하기 위해, 건조된 나노섬유 웹의 무게(Wd)를 측정하고, 이를 증류수에 24 시간동안 침지 후 건져내어 필터 페이퍼로 수분을 제거한 후 다시 무게(Ww)를 측정하였다. 수분 보유성을 평가하기 위해, 적신 나노섬유 웹을 필터 페이퍼와 함께 원심분리기(Centrifuge) (Optima Max-XP, Beckman Coulter, USA)에 넣고, 500 rpm으로 5 분간 원심분리한 후, 무게(W'w)를 측정하였다. 수분 흡수율(EU)와 수분 보유율(ER)은 아래 식 (1)과 (2)로 계산하였다.

$$EU=[(Ww-Wd)/Wd] \times 100 \quad (1)$$
$$ER=[(W'w-Wd)/Wd] \times 100 \quad (2)$$

CNT의 첨가에 따라 기존의 리그닌 나노섬유보다 리그닌/CNT 복합나노섬유에서 향상된 항균 특성이 발현되는지를 평가하기 위해 다양한 항균성 시험을 진행하였다. 리그닌은 단리 및 회수법에 따라 서로 다른 균주에 대하여 항균성을 발휘하는데, 본 연구와 동일한 리그닌으로 제조한 나노섬유는 그람양성균인 황색포도상구균(Staphococcus aureus, ATCC 6538)에 대해서만 항균 성능을 나타내었다는 선행 연구가 보고된 바 있다. 이에 본 연구는 리그닌/CNT 복합나노섬유를 제조함으로 그람양성균에 대한 항균성능이 향상되는지를 평가하고자 한다. 이를 평가하기 위해, 황색포도상구균에 대한 최소저해 농도(minimum inhibitory concentration/ MIC)와 최소 살균 농도(minimum bactericidal concentration/ MBC)를 측정하였다.

균주에 대한 MIC는 다음과 같이 측정하였다. 96 well plate에 BHI(brain heart infusion) 배지를 500 ㎕씩 분주하고, 500 ㎕의 리그닌 나노섬유(LNF) 및 CNT 함량이 각각 1, 3 wt%인 2개의 리그닌/CNT 복합나노섬유(각 LCNF1, LCNF3)의 방사 용액을 배수 희석하여(1.6, 0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125 ㎎/㎖) 첨가한 후, 균의 농도를 1 x 106CFU/㎖이 되도록 희석하여 1 ㎖씩 첨가하였다. 배지와 균액만을 첨가한 것을 제 1 음성 대조군으로 사용하였고, 방사용액에서 리그닌과 CNT 외에 첨가되는

PVA의 영향을 알아보기 위해 배지와 PVA 수용액을 첨가한 것 제 2 음성 대조군으로 사용하였다. 양성 대조군으로는 배지에 항생제인 AMP(adenosine mono phosphate)를 첨가하였다. 각 균주는, 37 ℃에서 24시간 배양한 뒤 육안으로 관찰하여 균의 증식 여부를 나타내는 MIC를 결정하였다.

결정한 MIC 농도에서 균이 자라지 않은 것으로 판정한 배양액을 PBS(phosphate buffer saline) 용액에 106-107으로 희석하여 BHI 배지에 10 ㎕씩 도포하였다. 37 ℃에서 24시간 배양한 후 균의 집락(CFU)이 자랐는지를 확인하여 MBC를 결정하였다.

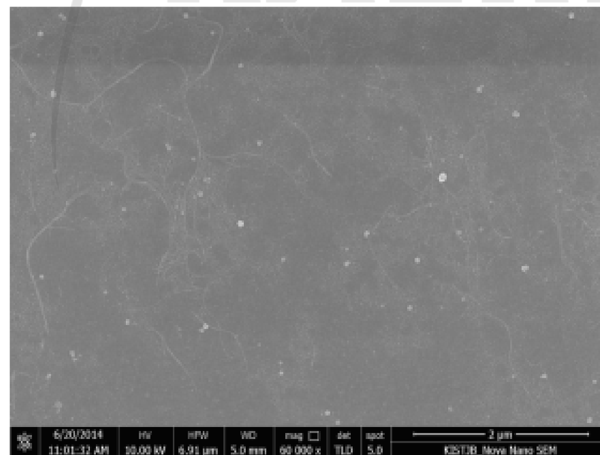
다. 결과 및 고찰

(1). 리그닌을 이용한 CNT의 최적 분산 조건

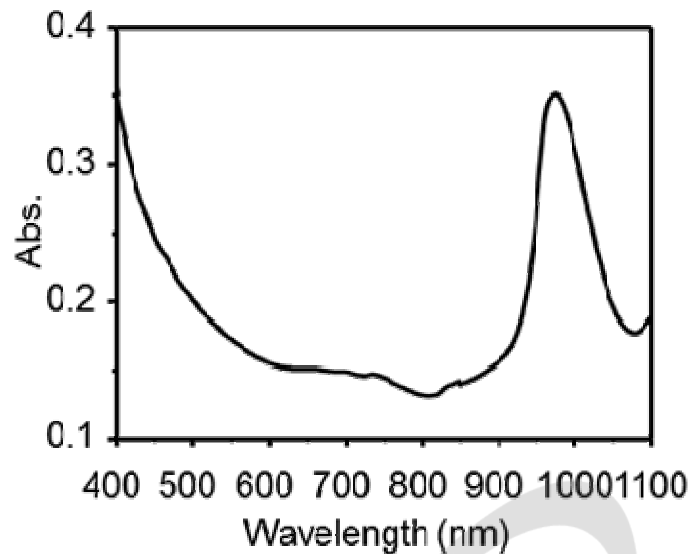
본 연구에서 사용한 리그닌인 lignin, alkali (low sulfonate content)는 천연 고분자 전해질(natural polyelectrolytes)이다. 천연 고분자 전해질은 대체로 친수성과 친유성을 동시에 가지는 양친매성(amphiphilic) 특성을 지니고, 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic)이 혼재된 비결정(amourphous)의 유기 고분자 전해질 화합물을 이룬다. 이때 방향족 화합물은 π-π 상호작용을 유도하려는 성질을 지니고, 이로 인해 천연 고분자 전해질은 효과적으로 소수성(hydrophobic) 카본 재료를 분산하는 특징을 가진다.

바이오매스에 기반을 둔 나노섬유 소재의 개발을 목적으로 하는 본 연구는, 인체에 유해한 유기 용매 및 계면활성제의 사용을 지양하고 리그닌의 분산 특성을 활용하여 CNT를 분산하였고, 최적 분산 조건을 살펴보았다.

KAERI



(a) Sample No. 3 (lignin:CNT = 3:2)



(b)

그림 94. (a) SEM images of CNT dispersion in lignin aqueous solution with different lignin:CNT ratio (×30,000). (b) UV-vis spectrum of lignin/CNT dispersion with lignin:CNT ratio 3:2(c).

그 결과, 리그닌 CNT 농도 비가 3:2 일때가 균일한 분산특성을 보이는 것을 확인하였다. 해당 분산용액을 UV-VIS로 측정한 결과, 용액 내 CNT의 분산 상태 즉 금속성(M11: 400-600 nm)과 반도체성(S11: 800-1600nm, S22: 550-900 nm) CNT의 분포 및 개별화 상태를 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 CNT가 고르게 분산되었음을 알 수 있었다 (그림 94.)

(2). 리그닌/CNT 복합나노섬유의 제조

리그닌과 PVA를 혼합한 방사용액과 1 wt%의 CNT를 첨가한 방사용액 모두 니들게이지 21 gauge, 용액 공급 속도 8 ㎕/m, 전압 25 kV, 방사거리10 ㎝의 조건으로 원활한 전기방사가 이루어졌다. 그림 98.은 방사한 리그닌/CNT 복합나노섬유를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

그림 95에서 (a)는 방사된 리그닌 나노섬유와 (b)리그닌/CNT 복합나노섬유를 주사전자현미경으로 관찰한 결과로, CNT를 첨가했을 경우 나노섬유의 표면 모폴로지가 좀 더 매끈하고 직경이 작은 나노섬유가 제조되었다. 이와 같이 CNT의 첨가로 나타나는 나노섬유의 모폴로지 변화는 CNT 첨가에 따른 결과로, 방사 용액 내에 존재하는 CNT의 전기전도성으로 인하여 방사용액의 대전율이 높아지고 전기방사의 임계 전압(critical

voltage)이 낮아지게 된다. 즉, 동일한 전압을 가해주는 경우, CNT를 함유한 방사용액은 상대적으로 낮은 임계 전압으로 인하여 더 높은 전압을 가해주었을 때의 효과가 나타난다. 이러한 까닭으로 방사된 jet의 bending instability가 증가하여 보다 가늘고 균일한 직경의 나노섬유를 얻을 수 있으며, 본 실험의 리그닌/CNT 복합나노섬유에서도 동일한 현상이 나타났다고 해석할 수 있다. 또한, 복합 방사한 리그닌 나노 섬유 내에 CNT가 성공적으로 포함되어 구성되어 있음을 확인 하였다.

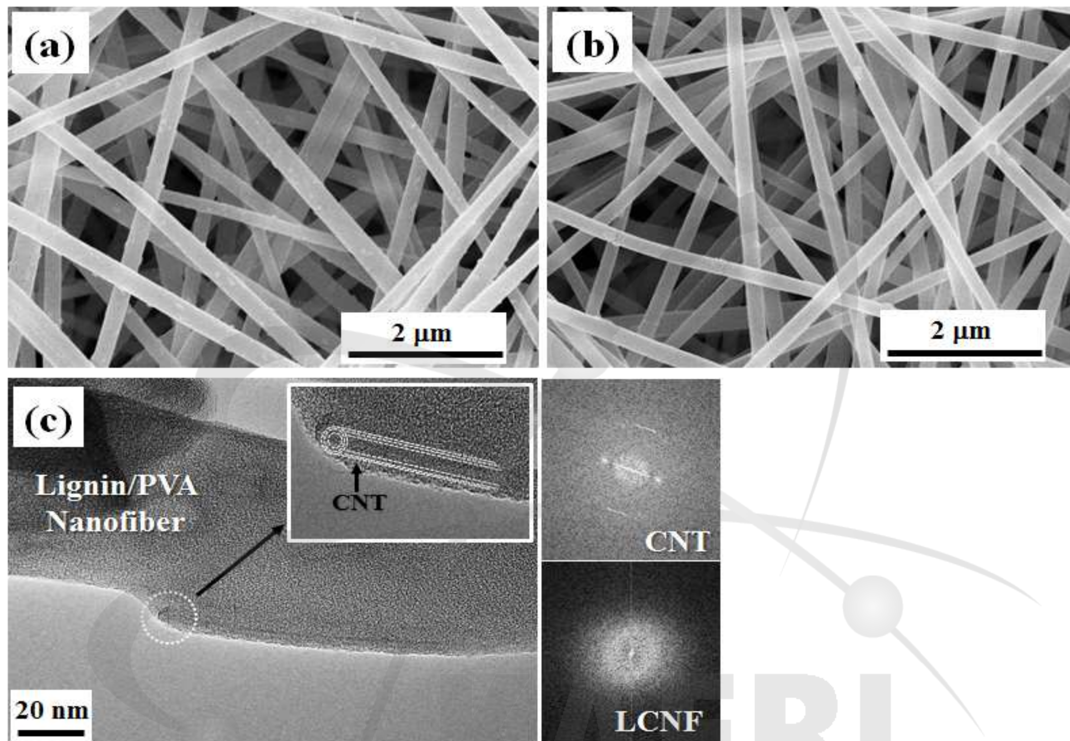


그림 95. (a-b) SEM images of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs(×30,000). (c) TEM images and FFT images of electrospun lignin/CNT composite nanofiber web and MWNT(×30,000).

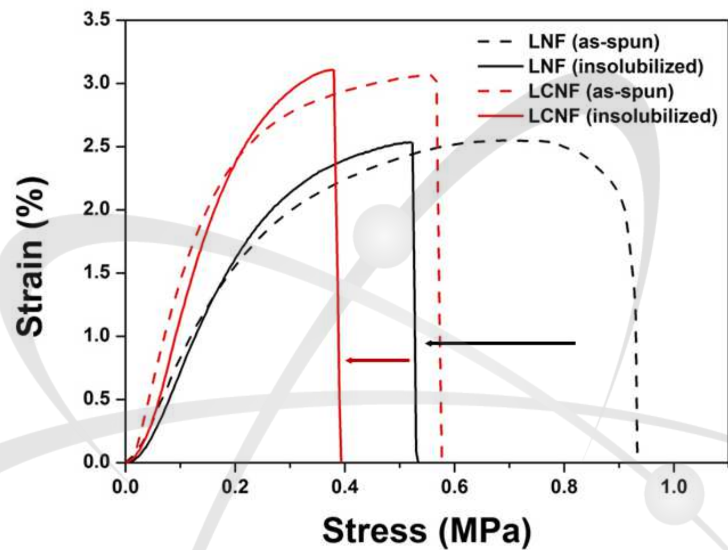
(3). 리그닌/CNT 복합나노섬유의 기계적/열적 물성 평가

CNT는 뛰어난 기계적 특성 및 전기 전도성을 지니고, 나노필러(nanofiller)로서 섬유에 첨가되었을 때 향상된 기계적, 전기적 특성을 나타내는 많은 사례가 보고되고 있다. 이에, 본 연구는 항균 성능의 향상 이외에도 리그닌/CNT 복합나노섬유의 형태적 특성 및 인장강도, 열적, 수분 관련 특성 등의 기계적 물성을 평가하고 이를 나노섬유와 비교하여서, CNT가 상기 특성들에 미치는 영향을 분석하였다.

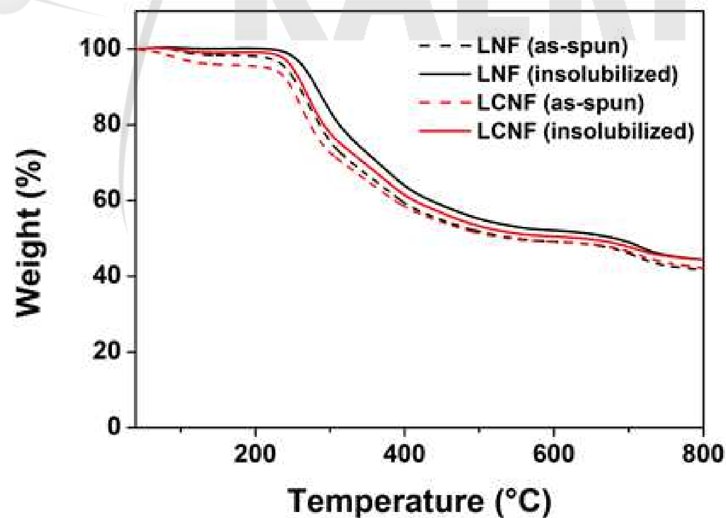
그림 96,(a)는 리그닌/CNT 복합나노섬유 웹과 리그닌 나노섬유 웹의 인장강도를 불용화 전과 후에 측정한 것이다. 불용화 이후의 최종 나노섬유 웹을 기준으로 하였을 때, 리그닌/CNT 복합 나노섬유의 탄성 계수는 10.22 ㎫, 강도는 3.14 ㎫, 신도는 0.39 %,

인성은 0.76 MJ/㎥로 CNT를 첨가하지 않은 리그닌 나노섬유 대비 탄성 계수와 강도는 각각41 %, 25 % 증가하였고, 신도와 인성은 각각 26 %, 15 % 감소하였다.

그림 96,(b)는 리그닌/CNT 복합나노섬유 웹과 리그닌 나노섬유 웹의 열적 특성을 불용화 전과 후에 측정한 결과이다. 불용화 이후의 최종 나노섬유 웹을 기준으로 하였을 때, 리그닌/CNT 복합 나노섬유의 1차 열분해 개시 온도는 225.6 ℃로 리그닌 나노섬유에 비하여 6.1 ℃ 낮아짐을 관찰하였다. 이는 CNT를 첨가함에 따라 열적 안정성이 소폭 감소한 원인으로 생각할 수 있다.



(a)



(b)

그림 96. (a) Tensile strength of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs before and after insolubilization. (b) Thermal degradation

of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs before and after insolubilization.

(4). 리그닌/CNT 복합나노섬유의 수분 흡수 및 보유 특성

제조된 리그닌/CNT 복합나노섬유 웹은 상처드레싱(wound dressing)이나 조직의 지지체(scaffold) 등의 의료용 소재로의 응용이 가능하다. 이러한 응용 분야를 고려하여 나노섬유 웹의 수분 흡수 및 보유 특성을 측정하였다.

그림 97은 리그닌/CNT 복합나노섬유의 수분 흡수성과 보유성을 측정한 결과로 리그닌 나노섬유는 359 %와 208 %의 값을 나타낸 반면, 리그닌/CNT 복합나노섬유는 각각 295 %와 175 %의 값으로 소폭 감소한 결과를 보였다. 이러한 이유는 복합방사된 나노섬유에 존재하는 CNT의 소수성(hydrophobic)의 특성에서 기인한 결과로 보이며, 선행 연구에서 보고된 나노섬유 상처드레싱제의 수분 흡수성 정도가 100-400 %인 것을 감안하면 리그닌/CNT 복합나노섬유는 의료용 소재로도 응용이 적합한 수분 함유 특성을 지니는 것으로 생각할 수 있다.

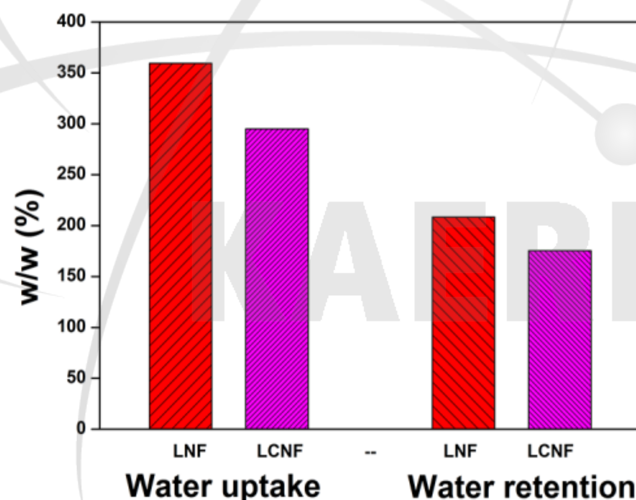


그림 97. Water uptake and retention properties of electrospun lignin nanofiber web and lignin/CNT composite nanofiber webs.

(5) 리그닌/CNT 복합나노섬유의 항균성 (MIC/MBC 평가)

① 최소 저해 농도(MIC)

방사용액을 첨가하여 액체 배양한 황색포도상구균에서는 각 시료별로 균의 성장이 억제된 농도에서는 아무것도 자라지 않았으나 그 이하의 농도에서는 균사가 생성되어, 육안으로 확인이 가능할 정도로 MIC의 구분이 뚜렷하였다. 즉, 황색포도상구균에 대해서 LNF 및 LCNF1, LCNF3의 방사용액 모두가 억제 효과를 가진 것을 확인하였다(그림 98). 그러나 각 시료별 MIC를 살펴보면, LNF의 방사용액의 MIC는 1.6 ㎎/㎖, LCNF1의 방사용액은 0.8 ㎎/㎖, 그리고 LCNF3의 방사용액은 0.4 ㎎/㎖로 나타났다. 이는 CNT를 첨가하고 또 첨가량을 1 - 3 wt%로 증가함에 따라 CNT를 첨가하지 않은 시료에 비하여 더욱 낮은 농도로 동일한 균에 대하여 항균력을 나타냄을 의미한다. 즉, CNT를 첨가하고 그 양을 증가시킴에 따라 항균성능이 향상됨을 알 수 있다.

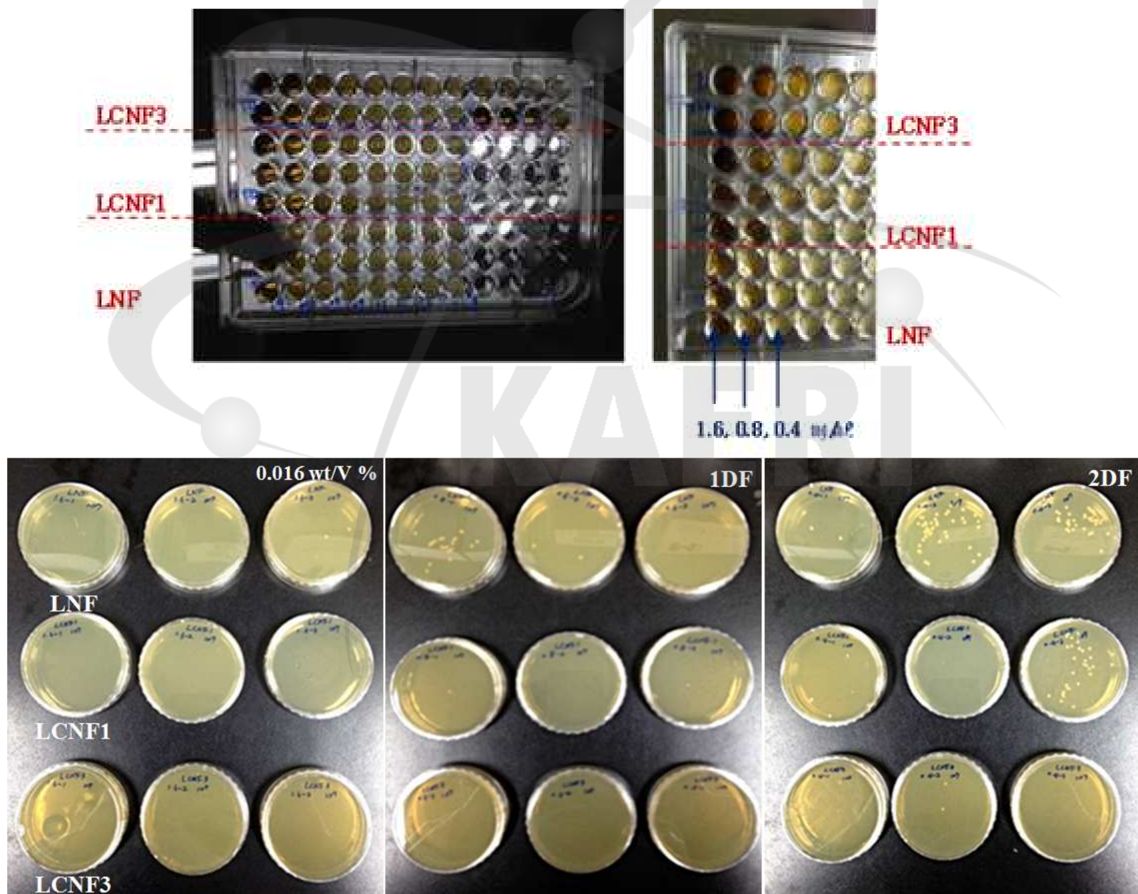


그림 98. Growth inhibition of S. aureus against LNF, LCNF1, and LCNF3.

② 최소 살균 농도(MBC)

황색포도상구균에 대한 방사용액의 MIC는 육안으로 억제 농도를 판정하는 방법으로, 좀 더 명확한 살균 농도를 확인하기 위하여 MIC보다 높은 농도의 배양액을 희석하여 고체 배지에 접종 후 균의 성장을 관찰하여 MBC를 관찰하였다. 그 결과 LNF는 MIC인 1.6 ㎎/㎖에서도 균이 성장하여 이보다 높은 농도에서 MBC가 존재할 것으로 예상된다. LCNF1와 LCNF3의 경우 MBC는 각각 1.6 ㎎/㎖와 0.8 ㎎/㎖로, MIC인 0.8 ㎎/㎖과 0.4 ㎎/㎖보다 높은 농도에서 치사성을 나타냈다 (표 39).

그러나 MBC 역시 MIC 결과와 마찬가지로 LCNF3, LNCF1, 그리고 LNF의 순서로 CNT의 첨가량이 증가할수록 낮은 농도에서 세균의 치사 활성도가 높아지는 경향성을 보여 CNT의 첨가로 인하여 더욱 향상된 항균성능을 확인하였다.

표 39. MBCs of LNF, LCNF1, and LCNF3 against S. aureus

Lignin conc.		1.6 mg/ml			0.8 mg/ml			0.4 mg/ml			Average		
											1.6 mg/ml	0.8 mg/ml	0.4 mg/ml
LNF (CFU)	10^7	0	2	2	28	2	0	2	52	40	1.3	10	31.3
	10^6	0	0	6	82	136	118	97	33	30	3	109.3	53.3
LCNF1 (CFU)	10^7	0	0	0	1	0	1	0	0	37	0	0.7	12.3
	10^6	1	2	25	0	66	11	224	159	196	9	25.6	193
LCNF3 (CFU)	10^7	0	0	0	0	0	0	0	2	3	0	0	1.7
	10^6	0	0	0	0	0	0	51	101	107	0	0	86
Control 1	10^7	15											
	10^6	88											
Control 2	10^7	37											
	10^6	289											

3.2 리그닌 마이크로 캡슐 및 이의 제조방법

가. 결과 및 고찰

본 연구에서는 리그닌을 초음파 중합방법을 이용하여 마이크로 캡슐을 제조하고 합성 및 처리조건에 따라서 캡슐입자의 크기, 크기분포 및 방출량 등을 최적화할 수 있으며, 캡슐 코어(Core)재로 탄소나노튜브를 첨가함으로서 전기적 특성을 향상시킨 새로운 개념의 자가 치유형 리그닌-마이크로캡슐 및 그 제조 방법에 관한 결과이다. 이렇게 개발한 리그닌 마이크로캡슐은 다음과 같은 다양한 효과를 나타낼 수 있다.

첫째, 리그닌 마이크로캡슐은 리그닌이 항균성을 발현하는 페놀 구조를 포함하고 있으므로, 항균성을 갖도록 형성될 수 있으며 이에 따라 복합재료 내에 첨가제로 활용될 수 있다.

둘째, 리그닌 마이크로캡슐에서 코어재가 방출되도록 형성될 수 있으며, 코어 재는 기름 등과 같이 분산 우수성이 뛰어난 물질을 포함할 수 있으므로, 탄소나노튜브의 분산 안정제로 사용될 수 있다.

셋째, 리그닌 마이크로캡슐의 특정 크기 및/또는 코어재 방출량을 최적화 할 수 있는 조건을 제시한다. 따라서 이를 이용하여, 특정 상황에 적합한 크기 및/또는 코어재 방출량을 갖는 나노크기의 리그닌 마이크로캡슐을 이를 합성하고 나노섬유 또는 나노 웹으로 제조할 수 있다.

넷째, 본 발명의 일 구현 예에 따른 리그닌-탄소나노튜브 마이크로캡슐은 자기회복 능력이 우수한 탄소나노튜브를 코어재로 포함하고 있다. 따라서 리그닌-탄소나노튜브 마이크로캡슐을 포함하는 나노 섬유 또는 나노 웹을 제조하는 경우, 특정분위기 하에서 탄소나노튜브를 방출하게 하여 진피층 등의 상처부위를 복원하는 상처복원 나노섬유 또는 소수성 약물전달시스템 등의 의료용 소재로 활용될 수 있다.

리그닌 마이크로캡슐은 리그닌을 오일과 물을 포함하는 O/W (oil in water) 에멀젼과 계면 중합하여 제조할 수 있다 (그림 99).

그림 102. 을 참조하면, 리그닌을 오일과 물을 포함하는 반응기에 첨가한다. 이때, 물은 극성 물질이고 오일은 비극성 물질로서 서로 섞이지 않고 O/W (oil in water) 에멀젼을 형성할 수 있으며, 상기 반응기에 첨가된 리그닌은 수용액(물) 상(phase)에 존재할 수 있다. 친수성과 소수성을 갖는 두 액체가 각각 일정한 비를 갖고 있을 때 에멀젼(emulsion) 중합이 가능하게 된다. 이에 따라, 친수성을 띄는 리그닌과 소수성을 띄는 오일을 사용한 에멀젼 중합 반응을 통하여 리그닌 마이크로캡슐을 형성할 수 있다.

KAERI

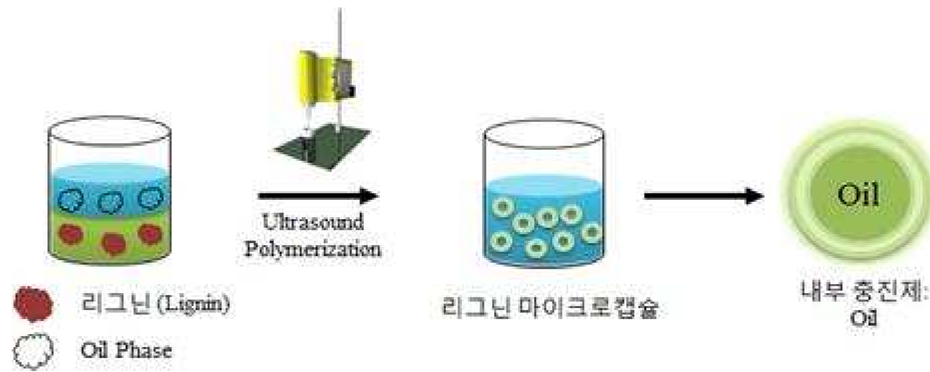


그림 99. 리그닌 마이크로캡슐의 제조방법

계면 중합하는 단계는 초음파 중합을 통해 수행될 수 있는데, 초음파는 유기, 무기반응 및 중합과 같은 많은 화학반응의 특성을 개선하거나 반응 속도를 향상시키는 효과가 있다. 초음파 중합 단계를 수행 시, 조사되는 초음파는 공동 현상(Ultrasonic Cavitation)으로 인해 용액 상에 기포를 형성하고 전파시켜 중합되는 고분자의 긴 사슬을 끊어줌으로써 나노 입자를 제조하는데 기여 할 수 있다.

본 연구에서는 리그닌을 물/오일을 포함하는 반응기에 넣은 후 에멀젼(emulsion)상태가 된 후에 초음파 중합을 수행하는 경우 용액상에 존재하는 리그닌 간 서로 상호 결합에 의한 공유 결합이 형성되어 최종적으로 원형의 마이크로캡슐이 제조될 수 있다. 이때, 초음파 중합은 수용액 상에서 강력한 기포를 발생하여 아주 작은 방울 형태로 마이크로캡슐을 안정하게 형성시킬 뿐만 아니라 수용액상에서 분산시켜 에멀젼화 할 수 있으며, 리그닌의 하이드록시(-OH)그룹과 과산화기(HO2-)간에 라디칼 결합을 통한 공유결합을 형성하여, 벽재로서 리그닌을 포함하는 마이크로캡슐을 형성하는 데 기여할 수 있다. 이때, 리그닌은 물과 오일의 계면에서 계면 중합하여 공유결합 할 수 있으며, 이에 따라 코어재로서 오일을 포함하며 벽재로서 리그닌을 포함하는 마이크로캡슐이 형성될 수 있다.

이러한 초음파 중합방법으로 제조된 리그닌 마이크로캡슐은 10nm 내지 1μm의 크기를 가지며, 초음파 중합의 초음파중합에너지 및/또는 초음파 중합의 시간 등을 다르게 하여 다양한 크기 및 다양한 코어재 방출량을 갖는 리그닌 마이크로캡슐들을 제조 할 수 있다. 뿐만 아니라, 리그닌의 농도 및/또는 리그닌과 오일의 함량비를 다르게 하여 다양한 크기 및 다양한 코어재 방출량을 갖는 리그닌 마이크로캡슐들을 제조 할 수 있다.

본 연구에서는 리그닌 마이크로캡슐의 합성 조건으로 리그닌과 오일의 함량비는 5:1 내지 20:1 이었고, 리그닌의 농도는 5 내지 20 wt% 이었다.

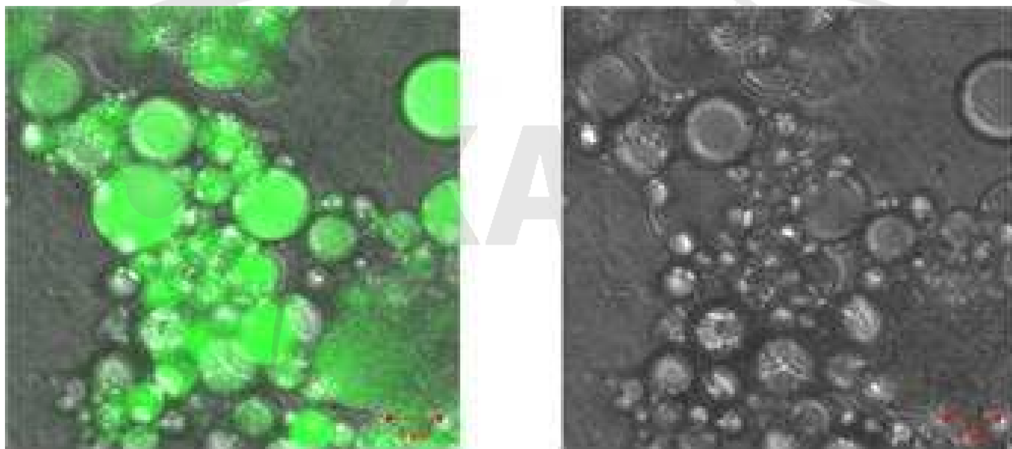
본 연구에서 제조된 마이크로캡슐은 코어재를 포함하고 있으므로, 예를 들어, 소수성 분위기와 같은 외부 조건의 변화에 따라 벽재에 크랙(crack)이 발생하게 되며 이에 따라 코어재가 방출될 수 있다. 이때, 코어재가 오일인 경우, 리그닌 마이크로캡슐로부터 오일이 방출될 수 있다. 리그닌 마이크로캡슐은 계면활성제인 도데실 황산 나트륨(SDS), 도데실 벤젠 술폰산(SDBS) 등과 같은 소수성기를 포함하는 물질과 반응하여 벽재에 크랙을 형성할 수 있다. 이에 따라, 크랙을 통해 오일이 리그닌 마이크로캡슐로부터 방출될 수 있다.

리그닌 마이크로캡슐에서 코어재가 방출되기 위해서는 친수성과 소수성을 동시에 갖는 계면활성제등을 사용할 수 있다. 상기 계면활성제를 사용하게 되면, 계면활성제의 친수성기가 친수성을 띄는 리그닌 벽재와 반응하여 벽재를 완화시키고 이에 따라, 리그닌 벽재에 크랙이 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 리그닌 벽재에 형성된 크랙 사이로 코어재가 소수성을 띄는 코어재가 방출될 수 있고, 이때 계면활성제의 소수성기와 소수성을 띄는 코어재 물질과 상평형을 이루게 되므로 코어재가 용이하게 리그닌 마이크로캡슐의 외부로 방출될 수 있다.

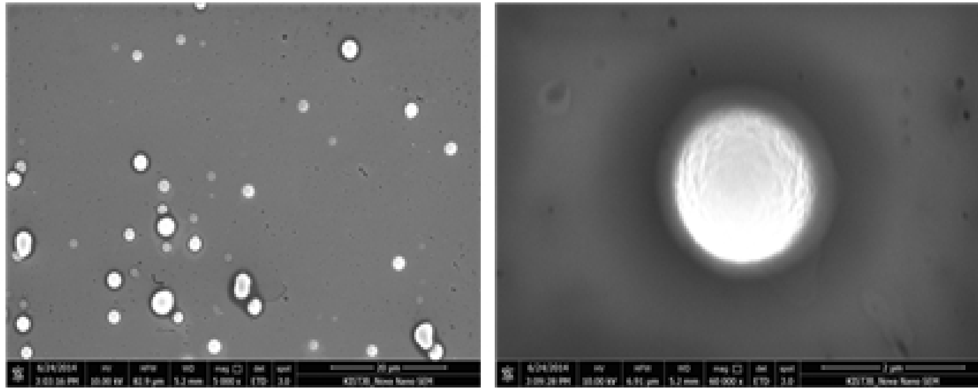
또한, 본 연구로부터 합성된 리그닌 마이크로캡슐은 향균성을 가질 수 있다. 일반적으로 리그닌은 페놀기와 에테르기를 모두 포함하고 잇는데, 이때 페놀기는 향균성을 발현하는 대표적인 분자구조로 알려져 있다. 리그닌의 향균성은 리그닌을 포함하는 미생물 세포막에 외력을 가하여 파괴 혹은 분해시킨 후, 파괴된 세포막으로부터 리그닌 내부의 내용물이 용액으로 방출되면서 외부의 박테리아를 파괴하여 향균성이 발휘될 수 있다. 또한, 몇몇의 리그닌은 특유의 미세구조를 갖고 있거나, 흡착력이 우수하여 유기 오염물질과 미생물을 흡착할 수 있기 때문에 향균 성능을 발휘하는 동시에 접촉면에 존재하는 오염 물질이 이때 생분해될 수 있다. 이에 따라, 리그닌을 포함하는 리그닌 마이크로캡슐은 향균성이 발휘 될 수 있다.

초음파중합을 이용한 리그닌 마이크로캡슐의 제조를 하기 위하여 0.05 g의 리그닌과 1 ml 증류수를 100 ul 올리브오일과 함께 교반한 후 초음파처리를 이용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때, 리그닌과 오일의 함량비는 10:1로, 초음파중합에너지는 91 W, 초음파처리시간은 80초로 고정한 후, 리그닌 농도를 각각 5 wt%로 제조하였다. 이렇게 제조된 리그닌 마이크로캡슐을 공초점현미경, 전자 현미경 및 TEM으로 분석하였으며, 상기 리그닌 마이크로캡슐의 코어재 방출을 확인하였다.

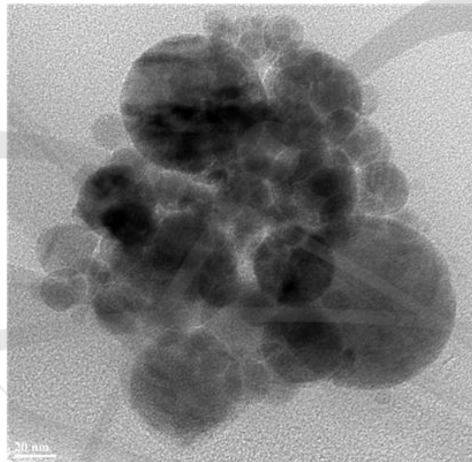
그림 100 (a)-(c)는 각각 형성된 리그닌 마이크로캡슐의 공초점 현미경(Confocal Microscopy) 사진, 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 사진이다. 특히, 그림 100. (a)는 코어재인 올리브 오일에 형광물질인 쿠마린 6(Coumarin 6)을 포함하여 제조한 마이크로캡슐을 촬영한 공초점 현미경 사진이다. 약 2 내지 4μm 의 지름을 갖는 다양한 크기의 리그닌 마이크로캡슐이 수용액 상에서 다양한 분포를 갖도록 형성됨을 확인할 수 있으며, 특히 그림 100.(b)에서는 리그닌 마이크로캡슐에 올리브오일이 충진됨을 확인할 수 있었다. 그림 100. (c)는 리그닌 마이크로캡슐의 TEM 사진으로 약 10nm 내지 1μm 의 지름을 갖는 다양한 크기의 리그닌 마이크로캡슐이 형성됨을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

그림 100. 초음파 중합방법을 이용하여 제조된 리그닌 마이크로캡슐사진

제조된 리그닌 마이크로캡슐에 SDBS 또는 SDS를 포함하는 계면활성제를 사용하여 리그닌 벽재를 완화시켜 소수성 그룹을 포함하는 코어재를 방출시켰다. 이때, 계면활성제의 친수성기와 리그닌 벽재가 반응하여 리그닌 마이크로캡슐의 벽재에 크랙을 형성되었고, 상기 벽재를 통해 소수성을 갖는 코어재가 리그닌 마이크로캡슐로부터 방출되었다.

그림 101.은 제조된 리그닌 마이크로캡슐의 방출거동 특성을 나타내는 공초점 현미경 사진이다. 그림 104. 을 살펴보면, 리그닌 마이크로캡슐의 방출후의 사진에서 리그닌 마이크로캡슐을 포함하는 용액은 형광색을 나타내며 오일이 방출된 리그닌 마이크로캡슐은 회색빛을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 리그닌 마이크로캡슐이 소수성 분위기하에서 올리브오일을 방출하였음을 확인할 수 있었다.

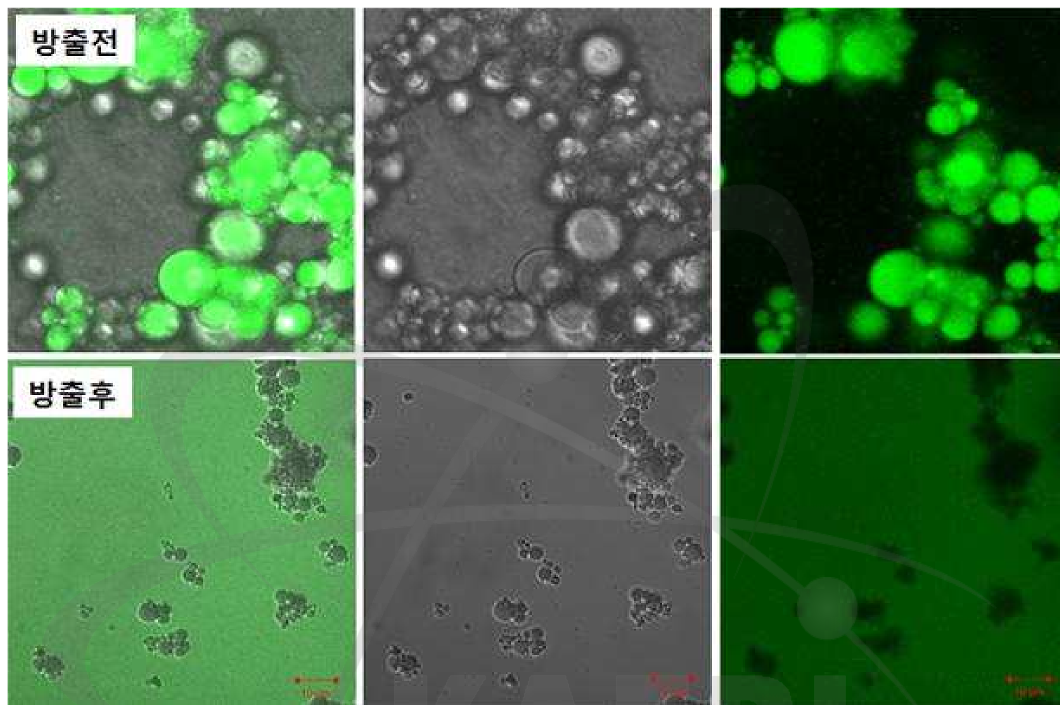


그림 101. 리그닌 마이크로캡슐의 공초점현미경을 이용한 방출거동

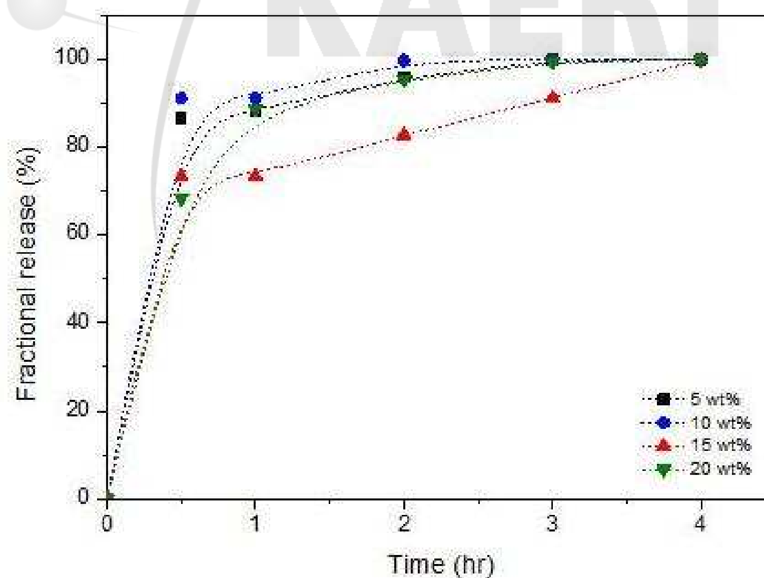
KAERI

리그닌 농도에 따른 다양한 리그닌 마이크로캡슐의 크기와 코어제 방출거동을 확인하기 위하여, 0.15 g의 리그닌과 1 ml 증류수를 100 ul 올리브오일과 함께 교반한 후 초음파처리를 이용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때, 리그닌과 오일의 함량비는 10:1로, 초음파중합에너지는 91 W, 초음파처리시간은 80초로 고정한 후, 리그닌 농도를 각각 5, 10, 15, 20 wt%로 조절하여 샘플 1 내지 4를 제조하였다.

상기 샘플 1 내지 5의 마이크로캡슐의 크기분포와 코어재의 방출량을 확인하여 표에 기재하였다. 표 40을 살펴보면 리그닌의 농도에 따라 평균 약 170 내지 430의 크기를 갖는 리그닌 마이크로캡슐이 제조됨을 확인할 수 있었다. 또한, 리그닌 농도가 10 %인 샘플 2에서 약 1시간 경과후의 코어재 방출량이 최대인 것을 확인 할 수 있었다. 이는, 리그닌의 농도가 10 %을 초과한 경우에는 벽재의 두께가 두꺼워 벽재에 크랙이 형성되기 어려워 코어재가 방출되기 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

표 40. 리그닌 농도에 따른 마이크로캡슐의 물성변화

	리그닌 농도 (wt%)	리그닌 마이크로캡슐의 평균 지름(nm)	리그닌 마이크로캡슐의 직경분포도 (PDI)	코어재 방출량(%)		
				1hr	2hr	3hr
샘플 1	5	416	0.511	88	96	99
샘플 2	10	304	0.472	91	97	99
샘플 3	15	186	0.163	76	96	99
샘플 4	20	265	0.402	88	95	99



리그닌과 오일의 함량비에 따른 다양한 리그닌 마이크로캡슐의 크기와 방거동을 확인하기 위하여, 0.15 g의 리그닌과 1 ml 증류수를 100 ul 올리브오일과 함께 교반한 후

초음파처리를 이용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때, 리그닌의 농도는 10 wt%, 초음파중합에너지는 91 W, 초음파처리시간은 80초로 고정한 후, 리그닌/오일의 함량비를 각각 1:1,5:1,10:1,20:1로 조절하여, 샘플 5 내지 7을 제조하였다.

표 41. 리그닌/오일 함량에 따른 마이크로캡슐의 물성변화

	리그닌/오일 함량비(w/w)	리그닌 마이크로캡슐의 평균 지름(nm)	리그닌 마이크로캡슐의 직경분포도 (PDI)	코어재 방출량(%)		
				1hr	2hr	3hr
샘플 5	5:1	238	0.288	80	96	99
샘플 6	10:1	186	0.163	76	96	99
샘플 7	20:1	219	0.211	95	97	99

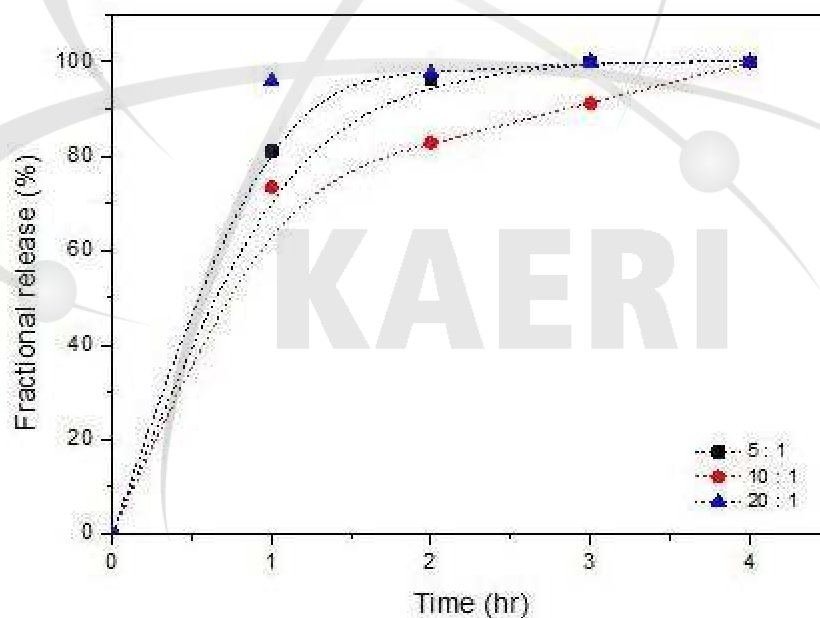


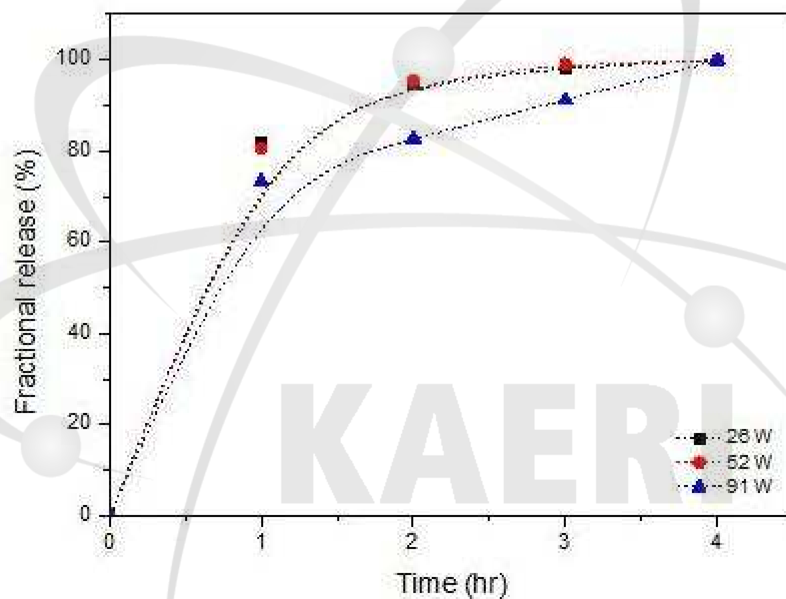
표 41을 살펴보면 리그닌과 오일의 함량비에 따라 평균 약 186 내지 238 nm의 크기를 갖는 리그닌 마이크로캡슐이 제조됨을 확인할 수 있었다. 또한, 리그닌 오일 함량비 20:1인 샘플 7에서 약 1시간 경과 후 코어재 방출량이 최대인 것을 확인 할 수 있었다.

초음파중합 에너지에 따른 리그닌 마이크로캡슐의 제조 크기 및 코어재 방출 거동을 확인한 결과를 표42에 기재하였다. 표 42를 살펴보면 초음파 중합 에너지에 따라 평균 약 186 내지 262 nm의 크기를 갖는 리그닌 마이크로캡슐이 제조됨을 확인할 수 있었

다. 또한, 초음파 중합 에너지가 91인 샘플 10에서 약 1시간 경과 후 코어재 방출량이 최대인 것을 확인 할 수 있었다.

표 42. 초음파 중합 에너지에 따른 마이크로캡슐의 크기 변화 및 코어재 방출량

	초음파중합에너지(W)	리그닌 마이크로캡슐의 평균 지름(nm)	코어재 방출량(%)		
			1hr	2hr	3hr
샘플 8	26	262	80	97	99
샘플 9	52	210	72	82	87
샘플 10	91	186	95	96	99



나. 결 론

본 연구는 바이오매스 기반 리그닌을 활용한 복합나노섬유를 개발하고 첨가한 CNT를 통하여 향상된 항균성 및 기계적 물성을 가지는 나노섬유를 제조함에 있다. 또한 CNT가 전기방사도 및 섬유의 형태적, 기계적 특성에 미치는 영향을 살펴봄으로써 리그닌 복합재료 개발을 위한 기초 자료를 제시하고자 한다. 이를 위해 CNT의 균일한 분산을 위한 리그닌과 CNT간의 함량비 및 전기방사 공정 조건을 확립하고, CNT의 첨가에 따른 다양한 기계적 특성 및 항균성에 미치는 영향을 관찰하였다.

본 연구에서 제조한 리그닌/CNT 복합나노섬유 웹은, 폐기물로 여겨지던 리그닌을 섬유자원 및 CNT 분산제로 활용하였다는 점에서 환경 친화적인 특성을 지닌다. 또한 복

합나노섬유 내에서 CNT의 상호작용을 고찰함으로써 리그닌을 기반으로 하는 복합 재료 개발에 있어 기초자료를 제시한다는 면에서 의의를 지닌다. 진행되고 있는 항균 성능 평가를 통하여 리그닌/CNT 복합나노섬유의 항균성이 향상된다면, 미량의 CNT 첨가를 통하여 복합적인 특성의 향상을 나타내어 환경적 측면뿐 아니라 경제적인 측면에서도 매우 유용하다고 사료된다.

또한, 초음파 중합방법을 이용하여 친환경 재료인 리그닌을 이용하여 마이크로캡슐을 제조하고 제조된 캡슐 내부 코어재로 oil 또는 탄소나노튜브를 첨가하여 자가치유 특성을 갖는 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조된 캡슐은 다양한 합성조건에 따라서 캡슐의 크기 및 코어재의 방출량을 조절함으로써 그 응용 가능성이 높음을 알 수 있었다.

4. 초극세 섬유상 고흡수성 웹 관한 연구

초흡수체(Superabsorbent)는 3차원적인 가교구조를 갖는 매우 우수한 팽윤성,수분 보유력(retaining capability)을 지닌 겔상 수지이다. 수많은 친수성 작용기를 지니고 있어 매우 우수한 수분 흡수능을 지니고 있으며, 자신의 무게보다 수 백~수천 배의 물을 흡수할 수 있는 능력을 지니고 있다. 느슨하고 3 차원적으로 가교된 구조로 인해 어떤 압력 하에서도 유체의 손실을 막을 수 있는 좋은 물의 보자력을 나타낸다. 이런 특성 때문에 초흡수체는 농업, 원예, 위생용품(생리대, 일회용 기저귀, 약물전달체 등)등 분야에 사용되는 큰 재성을 지니고 있다.

매우 다양한 재료를 이용한 초흡수체 제조연구가 진행되어 왔으나, 대부분은 아크릴산(acrylic acid) 또는 아크릴아미드(acryl amide) 단량체를 이용한 합성고분자들이다. 따라서 이들은 난분해성이고 친환경적이지 못하며, 매우 고가이어서 실제 사용에 많은 제한을 받고 있다. 석유자원의 고갈과 합성고분자의 사용으로 인한 환경오염문제를 극복하기 위하여 생분해성 물질을 이용한 초흡수체가 관심의 대상이 되고 있다. 따라서 천연자원으로부터 초흡수체를 제조하는 연구가 진행되고 있는 데, 녹말, 셀룰로오스 및 그 유도체들, 헤미셀룰로오스, 키토산들과 같은 친환경적인 바이오 소재로 초흡수체를 제조하는 연구가 진행되어 왔다.

초흡수체가 가장 일반적으로 많이 사용되고 있는 생리대나 일회용 종이 기저귀 등인데, 초흡수체를 함유한 솜층과 이를 덮고 있는 외부 부직포랩층으로 이루어져 있다. 여기에 사용되고 있는 아크릴산(acrylic acid) 또는 아크릴아미드(acryl amide)로 제조된 고분자는 생분해가 되지 않아 친환경적이지 못한 문제가 있다. 폐기되는 일회용 생리대나 기저귀에 함유된 초흡수체는 심각한 환경문제가 되고 있다. 따라서 생리대 산업에서 친환경적인 초흡수체는 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다.

또한, 현재의 초흡수체는 입자형태이므로, 솜에 혼입하여 사용하거나 폴리에스터, 폴리

에틸렌, 폴리프로필렌 같은 난분해성 합성고분자 부직포의 기공구조에 함유시켜 사용하므로, 친환경적이지 못하다.

한편, 초흡수체에 사용되는 고분자(예를 들면 폴리아크릴산)는 이온화된 상태에서 중금속이온과 착체를 형성할 수 있는 -COOH 기를 다량 함유하고 있다. 수용성 고분자인 고분자량의 폴리아크릴산(PAA)은 Ni(II)<Cd(II)<Cu(II)<Pb(II) 순으로 중금속이온에 대한 결합특성을 지니고 있다. 따라서 PAA 하이드로겔은 물에 불용성인 3차원적인 가교구조를 지닌 초흡수체이며 전형적인 적용분야 뿐만이 아니라, 염료, 중금속등 환경오염물질을 흡착 및 보유하는 특성을 지니고 있어 환경산업에 있어 필터소재로 적용이 유망하나, 난분해성이며, 입자상 겔로서 적용에 제한을 받고 있다.

이에 본 연구에서는 상기의 문제점들을 지닌 하이드로겔 입자상으로 사용되고 있는 초흡수체를 초극세 섬유화하여 생분해성 바이오소재 기반 초흡수성 소재 및 증금속 제거등 환경산업의 필터로 적용하고 하고자 하였다.

가. 실험적 접근 방법

(1) 시약

다음과 같은 스펙의 시약을 이용하여 실험을 진행하였다. CMC (Carboxymethylcellulose sodium salt)는 Sigma-Aldrich사 제품의 50-200 cP (4 % in H2O, 25 ˚C)를 사용하였으며, PEO(Poly(ethylene oxide) Sigma-Aldrich사 제품의 분자량 5,000,000을 사용하였다. CA (Citric acid)는 Sigma-Aldrich사 제품의 분자량 5,000,000를 사용하였으며, PAA Poly(acrylic acid)는 Sigma-Aldrich사 제품의 분자량 450,000을 사용하였다.

(2) 실험방법

(1) 흡수성 나노섬유 제조

①. CMC/PEO 복합 나노섬유 제조

CMC 자체 적으로는 전기방사에 의해 섬유화가 되지 않기 때문에 방사성을 증대를 위해 PEO복합 CMC 섬유를 제조하였다. 적당한 비율을 찾기 위하여 증류수에 PEO 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 wt%와 CMC 2, 3, 4wt%를 각각 혼합하여 용해시켜 혼합용액을 제조한 다음에 전기방사를 하였다. 이때 전기방사 조건은 노즐-콜렉터 거리(TCD) 18-25 cm, 노즐 24 - 27G, 전압 13-25 kV와 방사용액 공급 속도를 5 - 10 μl/min으로 하였다.

②. PAA 나노섬유의 제조

PAA 단독의 방사성을 보기위해 전기방사를 진행하였으며, PAA는 5wt%, TCD

10cm, 전압 15, 18. 20, 28kV, 방사온도 20.6-21.5 ℃, 습도 20.8-22.6 RH% 노즐 25G 용액공급속도 15μl/min으로 하였다.

또한, PAA와 CMC를 탈이온 증류슈에 용해하여 전기방사를 진행하였으며, 적당한 비율을 찾기 위하여 PAA 4-5 wt% CMC 4-6wt%를 믹싱하여 각각 전기방사를 하였으며 TCD 10cm, 전압 23kV, 방사온도 20.6-21.5 ℃, 방사습도 20.8-22.6 RH%, 노즐 25G, 용액 공급속도 30μl/min으로 하였으며 농도가 높아짐에 따라 점도가 높아지므로 방사노즐의 온도를 70 ℃로 하여 방사하였다.

③. PEO/CMC/CA 복합 나노섬유 제조

PEO/CMC/CA 혼합용액을 이용하여 전기방사를 아래의 표의 조건과 같이 진행하였다. 전기방사 조건은 TCD 18cm, 전압 20kV, 방사온도 23.8-24.0 ℃, 습도: 28.8-33.0 RH%, 노즐 25G, 용액공급속도 40μl/min으로 하였다.

Solvent	CMC	PEO	CA
DI water	4 wt%	0.5 wt%	2.0 wy%
			1.5 wt%
			1.0 wt%
			0.5 wt%
		0.7 wt%	2.0 wt%
			1.5 wt%
			1.0 wt%
			0.5 wt%

④. PEO/CMC/CA/GO 복합 나노섬유의 제조

PEO/CMC/CA/GO 혼합 용액을 이용하여 전기방사를 아래의 표의 조건과 같이 진행하였으며, 전기방사조건은 TCD 18cm, 전압 19 kV, 방사온도 22.0-23.0 ℃, 습도: 21.0-23.4 RH%, 노즐 25G, 용액 공급속도 40μl/min으로 하였다.

Solvent	CMC	PEO	CA	GO
DI	4 wt%	0.5 wt%	1.5 wt%	0.05 wt%

(2) 나노섬유웹의 가교반응

①. 전자선 조사

흡수성 고분자 나노섬유 웹의 가교를 위하여 전자선을 조사하였다. 전자선은 20, 60, 100 kGy 3가지 조건으로 조사하였다.

또한, PEO/CMC/CA 혼합용액에 전자선을 조사한 후, 물성의 변화와 점도변화를 조사하기 위하여 Capillary Rheometer(TA 사의 DHR-3 모델)를 사용하점도를 조사하였다. 사용된 레오미터의 측정 진동수 범위는 0.01~100 rad/s였고, 측정온도는 상온에서 측정

KAERI

하였다.

②. 열처리에 의한 가교 반응

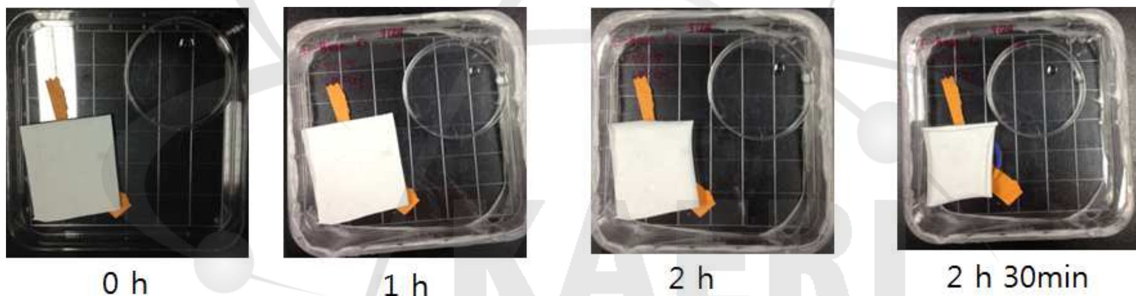
가교제인 CA 함유 시료 및 함유하지 않은 시료에 대하여 전자선 조사하고 전자선 조사하지 않은 시료와 함께 40~140 ℃까지 10 ℃간격으로 온도별로 30min에서 최대 90min동안 처리하여 그 특성을 비교 조사하였다.

③. 적외선 분광계(FT-IR)

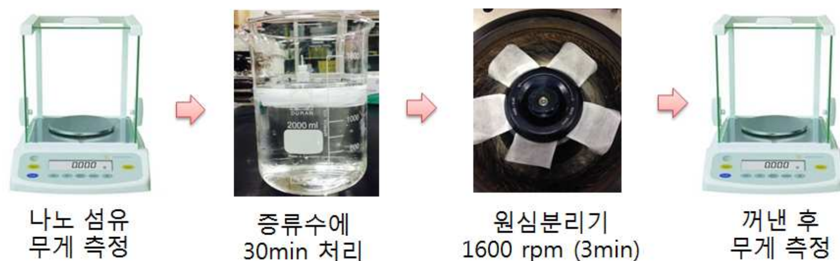
가교 전 후의 나노섬유 웹의 화학적 구조변화를 조사하기 위하여 FT-IR (Thermo 사의 Nicolat iS 10 모델) 스펙트라를 조사하였다. web을 ATR(Attenuated Total Reflectance) 프리즘 면에 밀착시키고 ATR 모드로 반사 스펙트럼을 측정하였으며, 적외선 스펙트럼은 650 cm-1 - 4000 cm-1 주파수의 영역대로 측정하였다.

(3). 나노섬유 web 수분 흡수력 평가

제조된 나노섬유 web을 아래와 같은 방법으로 증류수속에 함침 하여 시간에 따른 수분을 흡수력을 조사하였다.



흡수성 테스트(Centrifuged Retention Capacity, CRC)는 측정 할 건조된 web의 무게를 잰 후 티백에 담아 증류수에 30 분 침지한 후 꺼내서 원심분리기에서 1600 rpm으로 3분간 탈수시켰다. 이때 원심분리기는 Herolab사 GmbH 제품을 사용하였으며, 티백 제거 후 web 무게 측정을 하여 아래의 공식을 이용하여 흡수율을 결정하였다.



$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{W_W - W_A}{W_A} \times 100$$

W_W : 수분흡수 후 무게
W_A : 수분 흡수 전 무게

나. 연구내용 및 연구결과

(1) 폴리에틸렌옥사이드/카르복시메틸셀룰로오스/구연산(Citric acid) 복합 초극 세 섬유제조

본 연구에서 추구하는 흡수성 초극세 섬유상 웹은 가교시 흡수성을 나타내는 수용성 고분자와 화학적 가교제 그리고 초극세 섬유형성은 수용성 고분자의 혼합액을 방사용액으로 사용하는 전기방사에 의해 배출된 섬유평균직경이 50 nm - 5 ㎛인 초극세 섬유이며, 전기방사과정에서 이 초극세 섬유들이 연속적으로 랜덤하게 배열 및 축적되어 다공구조로 이루어진 부직포 형태의 웹을 이루고 있다. 이 초극세 섬유상 웹은 전자선이나 열 또는 이들의 조합으로 화학적 가교화를 시키게 되면, 물에 용해되지 않으면서 물에 대한 우수한 팽윤성을 지니게 되어 높은 물흡수도를 지닌 초극세 섬유상 웹을 제조하고자하였다.

고흡수성 초극세 섬유를 제조하기 위한 전기방사과정에서 용매인 물이 급격히 증발되면서 초극세 섬유가 형성되어 축적되는데, 제조된 초극세 섬유의 수분함유정도에 따라 가교반응 후에 수분 흡수도가 달라진다. 따라서 먼저 , 통상의 전기방사과정으로 건조한 초극세 섬유를 제조하고 이를 가교화 시킨 결과, 물에 불용성이고 수분 흡수도가 낮은 흡수성 초극세 섬유 부직포 웹이 얻어졌다.

①. 건조한 카르복실메틸세룰로오스(CMC) 기반 흡수성 초극세 섬유

분자량 5,000,000인 PEO 1.5g, CMC 소금염 12.0g, 구연산(Citric acid, CA) 4.5g을 증류수 300 g에 용해시켜 PEO/CMC/CA (=1/8/3 중량비)의 CMC 혼합용액을 제조하였다. 또한 CA가 1.0 및 2.0 중량비로 함유한 초극세 섬유도 제조하였다. 이용액을 온도 30 ℃, 상대 습도 24%, 노즐-콜렉더 거리 18 cm, 고전압 20 kV, 25G 니들을 사용하고 고분자 용액 토출유량을 40 ㎕/분으로 하여 전기방사를 하였다. 제조된 초극세 섬유는 다음 그림 102에 나타내었다.

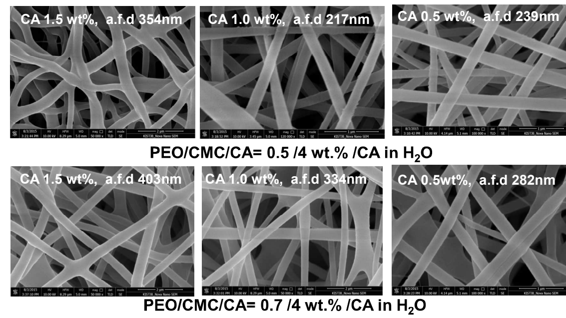


그림 102. 건조한 PEO/CMC/CA 초극세 섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진

이 복합 초극세 섬유들과 가교제인 CA가 함유되지 않은 초극세 섬유 웹을 전자선 가교시키기 위하여 각각 20 KGy, 60 KGy, 100 KGy로 전자선을 조사하였다. PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비) 혼합용액의 경우 전자선 세기가 증대할수록 용액의 점도가 증대하고, 용액은 젤리상으로 변함으로서 가교화가 진행되었음을 보여주었으며, [그림 103]. 가교제인 CA 가 함유되지 않은 경우에는 전자선 조사에도 가교가 일어나지 않았으며, 이는 가교화 반응에 있어 전자선 조사보다는 CA가 매우 효과적임을 보여주었다[그림 104].

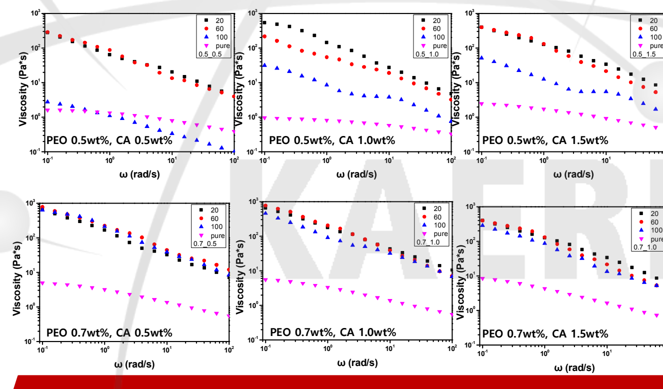


그림 103. PEO/CMC/CA 혼합용액에 전자선 조사 전.후의 점도곡선

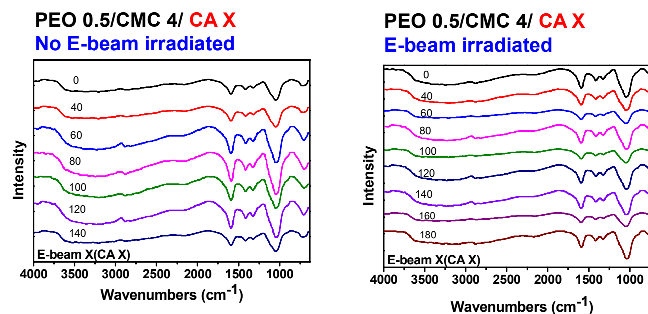


그림 104. PEO/CMC 복합 초극세 섬유에 전자선 조사 전.후의 FT-IR 스펙트라

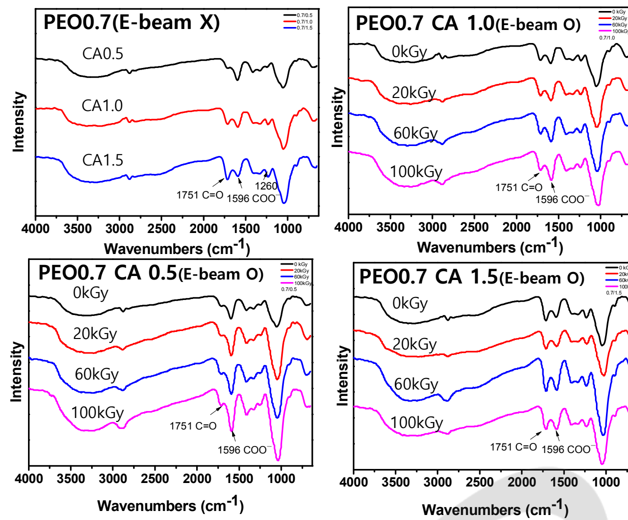


그림 105. PEO/CMC/CA (=0.7/4/CA 중량비) 초극세 섬유의 전자선 조사 전후 FT-IR 스펙트라

PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 및 1.7 중량비) 초극세 섬유의 경우, 전자선 조사 후에는 이들의 FT-IR 스펙트라에서 1750cm-1에서 피크의 미약한 증대가 관찰되었으나[[그림 106], 이들의 이들은 물에 용해되었었으며, 물에 불용성 가교가 얻어지지 않았다.

따라서, PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비) 초극세 섬유를 각각 20 KGy, 60 KGy, 100 KGy를 전자선 조사한 것과 조사하지 않은 시료를 50~150 ℃에서 열처리하여 가교화를 시도하였다. CA가 함유된 CMC 섬유는 130 ℃ 까지는 전자선 조사하지 않아도 FT-IR 스펙트라에서 보듯이 가교화가 진행되었지만, 전자선 조사한 경우 가교화가 약간 증가하였으나 큰 차이는 없었으며, CA 함량이 증가할수록 보다 낮은 온도에서도 물에 용해되지 않을 정도로 가교가 되었다[그림 106 및 표 43].

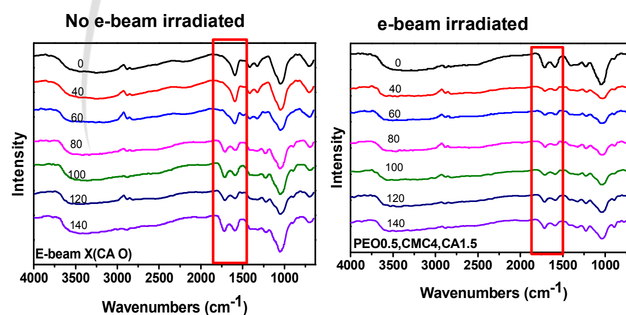


그림 106. PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비) 초극세 섬유의 열처리 후의 FT-IR 스펙트라

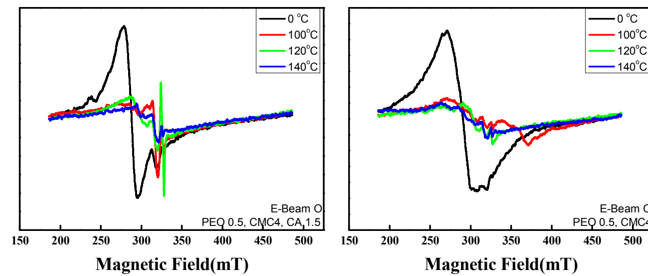


그림 107. 전자선 조사된 PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비) 초극세 섬유의 열처리 후의 ESR 스펙트라

전자선 조사된 시료의 경우, 전자선 조사로 초극세 섬유 내 라디칼이 형성되어 있으며, 이 라디칼은 실온에서도 장시간 보관하여도 사라지지 않으나 가열하게 되면 초극세 섬유의 가교반응에 참여하게 된다. 열처리가 진행됨에 따라 전자선 조사에 의해 발생된 라디칼이 열처리에 의해 가교반응에 참여하고 있음을 그림 107에서 보여 주고 있다. 열처리에 의한 가교 후 물 흡수도를 평가하여 표 44에 나타내었다. CA 의 함량이 높을수록 낮은 온도에서 가교되고 물 팽윤도(SD)는 증가하였으나, 초흡수성 수지에 비하여 낮은 수준의 물 흡수도를 나타내었다.

표 43. CMC 복합 초극세 섬유의 열처리에 의한 가교 후 물에 대한 용해성 평가

PEO/CMC/CA (중량비)		0.5/4/0.5	0.5/4/1.0	0.5/4/1.5
열처리	40~80℃	30분	30분	30분
		물에 용해	물에 용해	물에 용해
	110℃	60분	60분	60분
		물에 용해	물에 용해	물에 불용해
	120℃	60분	60분	60분
		물에 용해	물에 불용해	물에 불용해
	〉140℃	60분	60분	60분
		물에 불용해	물에 불용해	물에 불용해

표 44. 가교화 CMC 복합 초극세 섬유 팽윤비

PEO/CMC/CA (중량%)		0.5/4/0.5	0.5/4/1.0	0.5/4/1.5	
		건조한 나노섬유웹			수분함유 웹
SD(%)	110℃	-		840	1410
	120℃	-	730	-	-
	140℃	440	200	250	-

KAERI

가교화된 PEO/CMC/CA 복합섬유의 수분 흡수율을 증대시키기 위하여 PEO/CMC/CA (=0.5/4/1.5 중량비)의 CMC 혼합용액을 제조하여 전기방사하였으나, 전기방사과정에서 수분이 섬유내 잔존하도록 하기 위하여 이용액을 노즐-콜렉터 거리 10 cm로 줄여서 전기방사를 하였다, 다른 전기방사조건은 실시예 1과 같은 고분자 용액 토출유량을 40 μL/분으로 하여, 온도 23 ℃, 상대 습도 24%, 고전압 19 kV, 25G 니들을 사용하였다. 이 초극세 섬유를 110 ℃에서 약 60분 열처리한 후 물 팽윤비를 평가하여 표 2에 나타내었다. 표 46에서 보듯이 수분이 함유된 초극세 섬유시료가 보다 낮은 온도에서 가교되고 물 팽윤도가 1410 %로 크게 증대하였다.

즉, 수분을 함유한 복합섬유의 경우, 보다 낮은 온도에서 열처리로 보다 흡수도가 높은 가교화가 일어났다.

상기 실험에서 보듯이, 전기방사과정에서 적정 함유율을 지닌 초극세 섬유를 제조하고 이를 가교화 시키면, 물에 불용성이면서 높은 흡수율을 지닌 초극세 섬유상 웹이 제조되었으며, 그 자체로 초흡수체로 사용하거나 기공구조에 초흡수체를 담지하여 통기성이 우수한 생리대, 기저귀 및 농업용 초흡수소재로 사용될 수 있다.

전기방사과정에서 노즐로부터 토출된 고분자 섬유가 타켓으로 축적되기 위해 비행하는 과정에서 고전압 전기장이 작용되어 위핑(whipping)이 일어나 고분자섬유의 직경이 급격히 줄어들면서 용매의 급격한 증발이 함께 일어난다. 따라서 타켓에는 건조된, 즉 응고된 초극세 섬유가 부직포상으로 축적되는데, 노즐과 타켓 사이의 거리에서 용매증발을 억제시키면 적정 함수율을 지닌 초극세 섬유가 제조된다. 이를 위하여 노즐과 타켓 사이의 거리를 줄여 주여 용매증발시간을 줄여 주거나, 노즐로부터 용액 토출속도를 증대시키는 등 전기방사 조건을 제어하면 간단히 적정함수율을 지닌 초극세 섬유가 제조된다. 그러나 너무 용매증발을 억제시키면, 타켓에 축적되는 초극세 섬유가 응고되지 못하고 축적되므로 초극세 섬유상이 붕괴되거나 심한 경우 용액상태로 축적되어 필름형태가 얻어지므로 타켓에 적정 함유율을 지니면서 응고된 상태의 초극세 섬유가 축적되도록 하는 것이 중요하다.

②. 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)/폴리아크릴 산(Polyacrylic Acid, PAA) 복합 초극세 섬유 제조

적정 수분이 함유된 초극세 CMC/PAA 복합 초극세섬유를 제조하기 위하여 분자량이 450,000인 폴리아크릴 산을 (polyacrylic acid, PAA, Sigma Aldrich사 제품) 12.5g, 카르복시메틸셀룰로오스 소오디움염(carboxymethylcellulose sodium salt, CMC, 점도 50~200cP Sigma Aldrich 사 제품) 12.5g을 증류수 300 g에 용해시켜 PAA/CMC(=1/1 중량비)의 CMC/PAA 혼합용액을 제조하였다. 전기방사과정에서 수분이 섬유내 잔존하

도록 하기 위하여 이용액을 온도 21 ℃, 상대 습도 22%, 노즐-콜렉더 거리 10 cm, 고전압 23 kV, 25G 니들을 사용하고 고분자 용액 토출유량을 30 μL/분으로 하여 전기방사를 하였다. 제조된 초극세 섬유는 그림 108에 나타내었다.

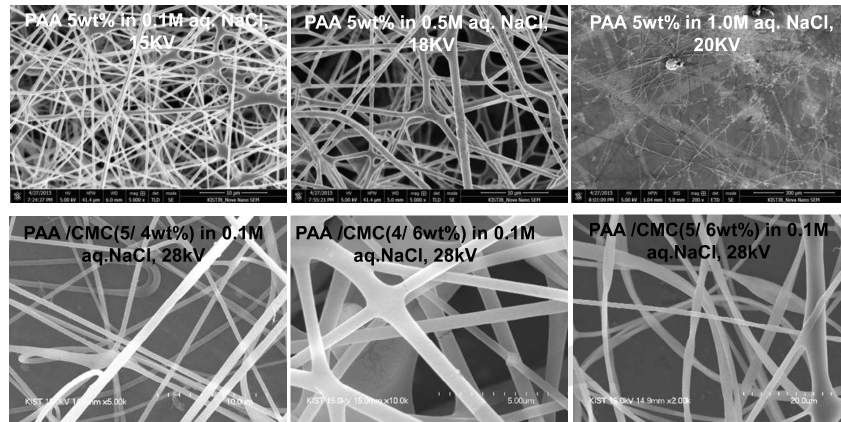


그림 108에서 PAA 및 CMC/PAA 복합 초극세 섬유의 주사전자현미경 사진

상기의 초극세 섬유상 웹은 물에 불용이면서도 친수성을 지니고 있으므로, 초투과유량, 박테리아크기의 미세입자들에 대한 고여과 효율을 갖는 초극세 섬유상 필터에 이용될 수 있다. 특히, 또한, 초극세 섬유가 -COOH 작용기를 지닌 경우, 예를 들어 수용성 고분자인 고분자량의 폴리아크릴산(PAA)은 Ni(II) 〈 Cd(II) 〈 Cu(II) 〈 Pb(II) 순으로 중금속이온에 대한 결합특성을 지니고 있으므로, PAA 기반 초극세 하이드로겔 섬유는 물에 불용성인 3차원적인 가교구조를 지닌 초흡수체를 형성하므로 염료, 중금속등 환경오염물질을 흡착 및 보유하는 특성을 지니고 있어, 전형적인 초흡수체 적용분야 뿐만이 아니라, 환경산업에 있어 필터소재로 적용이 가능하다.

본 연구의 흡수성 초극세 섬유상 부직포 웹은 초흡수체나 중금속 흡착용 필터소재로 용도로 그 자체로 사용할 수 있으나, 흡수성증대를 위하여 상기 흡수성 초극세 섬유상 웹을 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC)를 포함하는 수용성 셀룰로오스 유도체들, 폴리아크릴 산(Polyacrylic acid, PAA) 및 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide, PAM)를 기반으로 고흡수성 수지용액에 침지한 후 이를 가교시킨 후 건조시키거나, 초흡수성 하이드로겔을 코팅한 후 건조하여 하여 초흡수체가 코팅된 초극세 섬유상 부직포 복합체로 사용이 가능하다.

③. 연구결과의 활용

본 연구의 초극세 섬유상 흡수성 웹 및 이 웹에 고흡수성 수지가 담지된 고흡수성을 나타내면서도 우수한 기계적 특성을 지닌 고흡수성 초극세 섬유상 복합체이다. 종래의 입자상 초흡수체가 솜이나 부직포에 혼입하여 사용되는 반면에, 초극세 흡수성 웹 및 고

KAERI

흡수성 초극세 섬유상 복합체는 전기방사로 제조되는 초극세상 섬유형태로 이루어진 통기성이 우수한 부직포 웹형태의 고흡수성 소재이다. 따라서 생리대, 기저귀 및 농업용 초흡수소재로 적합하며, 또한, 초극세 섬유상 웹은 물에 불용이면서도 친수성을 지니고 있으므로, 초투과유량, 박테리아크기의 미세입자들에 대한 고여과효율을 갖는 초극세 섬유상 필터에 이용될 수 있다. 특히, 또한, 초극세 섬유가 -COOH 작용기를 지닌 경우, 예를 들어 수용성 고분자인 고분자량의 폴리아크릴산(PAA)은 Ni(II) 〈 Cd(II) 〈 Cu(II) 〈 Pb(II) 순으로 중금속이온에 대한 결합특성을 지니고 있으므로, PAA 기반 초극세 하이드로겔 섬유는 물에 불용성인 3차원적인 가교구조를 지닌 초흡수체를 형성하므로 염료, 중금속등 환경오염물질을 흡착 및 보유하는 특성을 지니고 있어, 전형적인 초흡수체 적용분야 뿐만이 아니라, 환경산업에 있어 필터소재로 적용이 가능하다.

제 7절. 폐목재 및 식물자원 응용 연구

1. 폐목재 분말을 이용한 전도성 복합소재 제조

카본블랙은 10~100 nm 의 직경을 가지며, 표면적은 25~1500 m2/g 에 달하는 탄소소재로, Polymer에 혼합된 형태로 제조되어 전기전도성을 향상시키거나, 타이어에 사용되는 고무 복합소재로 제조되어 강도를 높이는 용도 및 페인트, 먹지 등에 응용되고 있다. 현재 사용되는 카본블랙의 제법은 석유, 석탄 등 한정된 자원을 원료로부터 제조되는 한계가 존재하므로 이러한 한계를 극복하고자, 국내 기준 1일 5000톤 이상 발생하는 목재 폐기물을 탄화하여 카본블랙을 대체 가능한 탄소 분말 형태로 전환하기 위한 실험을 수행하며, 이를 전도성 복합소재에 적용하여 전도성 소재로서의 가능성을 평가하고자 한다.

가. 탄화 폐목재 분말 제조 실험

○ 재료의 준비

폐목재 분말은 한솔 홈데코 에서 제공받은 라디에이타 파인 (뉴질랜드산 소나무)분말을 사용하였다. 폐목재는 분쇄 후 크기 별로 분류되지 않은 분말 형태로, 크기는 수십 μm ~ 수백 μm의 분포를 보였다. 목재 분말은 탄화 공정 중 산화반응 등에 의한 질량 손실이 일어나지 않도록 탄화 공정 전 오븐을 이용하여 80 ℃에서 24 시간 동안 건조를 진행하였다.



그림 109. 뉴질랜드산 소나무 분말



그림 110. 폐목재 분말 건조 오븐

○ 탄화 공정

건조를 통한 습기가 제거된 폐목재 분말은 탄화로 (Korea Furnace Development Co. Ltd, Korea)를 이용하여 질소 분위기 하에 분당 5 ℃의 일정한 승온 속도로 750 ℃, 950 ℃, 1200 ℃ 의 3가지 최고 온도 조건에서 탄화가 진행되었다. 승온된 온도는 각각의 최고 온도에서 30분간 유지되었고 이후 자연 냉각되어 45 ℃이하의 온도에서 열 탄화가 끝난 샘플을 수거 하였다.

그림 110은 온도별 조건으로 열 탄화공정에 사용한 탄화로 사진이다. 목재 분말 시료는 8*60*8(H) mm의 알루미나 보트에 담아 탄화로에 삽입하여, 열 탄화 하였고, 1회 공정 시 삽입되는 시료의 양은 1g으로 하였다. 그림 112는 열 탄화 후 만들어진 폐목재 분말로 탄화되어 검게 변화된 모습을 육안으로 화인할 수 있었다.

KAERI



그림 111. 폐목재 분말 탄화에 사용된 열 탄화로

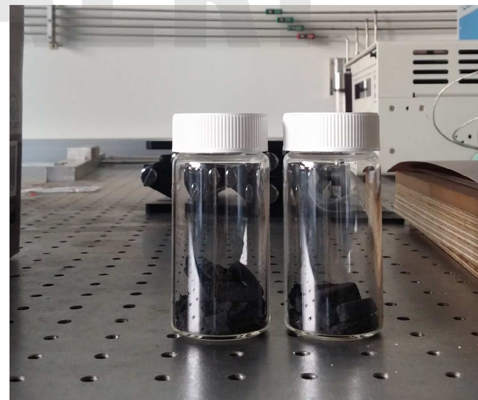


그림 112. 열 탄화된 폐목재 분말

○ 플라즈마 처리

열 탄화공정을 통해 제조된 탄화 목분 중 일부는 플라즈마 처리를 거쳐 플라즈마 후

처리가 전도성 탄화목분 필러에 미치는 영향을 실험하였다. 플라즈마 처리는 자체 제작한 5-turn 안테나 ICP 장비에서 수행되었다. 플라즈마 처리에 사용한 시료는 1200 ℃로 탄화된 목분으로, ICP 장비 석영 관 내부에 안테나 중심 위치에 두어 플라즈마 처리를 수행하였다. 플라즈마 방전 중 가스의 온도는 최대 800 ℃까지 승온하였으며, 이는 탄화 온도보다 400 ℃가량 낮은 온도로 추가적인 열탄화 효과는 극히 미미할 것으로 판단되었다.

삽입된 시료는 Rotary pump와 Turbo pump에 의해 챔버의 Base pressure가 1 mTorr 이하로 내려간 후, Ar가스를 10 sccm 주입하여 100 mTorr 압력 분위기를 만들어 13.56 MHz 100 W의 전력으로 10 분간 플라즈마 처리하였다.



그림 113. 탄화 폐목재 분말 플라즈마 처리에 사용된 5-turn ICP

KAERI

나. 탄화 폐목재 분말 복합소재 제조

○ 전도성 복합소재 제조

전도성 필러인 탄화된 폐목재 분말은 열가소성 수지인 CBT (Cyclic Butylene Terephthalate, Cyclics사) 와의 혼합을 통해 전도성 복합소재로 제조하였다. CBT는 점도성이 낮고 130~150 ℃의 온도로 열을 가하면 저점도성을 갖는 액체 형태로 변형되어 필러의 분산이 잘 일어나게 되고 160 ℃ 이상으로 가열하면 고리열림중합이 일어나면서 점도가 급격히 증가하는 특성을 가지고 있다. CBT의 이런 우수한 물성을 이용하여 빠른 공정 시간 내에 소재 전체에 균일한 물성을 가진 전도성 복합소재 제조가 가능하므로, 전도성 복합소재에서 전도성 필러의 특성을 파악하는 실험 수행에 용이하여, 본 실험에서 폐목재 분말 복합소재 제작 시, 레진으로 사용되었다.

탄화 폐목재 분말 필러와 CBT와의 혼합 복합소재 제조 공정은 그림 114에 나타내었다. (a) CBT를 분말 상태로 만든 후, (b) 탄화된 폐목재 분말의 함량을 복합소재 제조에 필요한 시료의 양 (2g)에 맞춰 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt%의 함량으로 CBT와

혼합해 Mixer를 통해 고르게 섞어준 뒤 (c) 사각형의 몰드에 혼합된 시료를 담아 (d) Hot press를 이용하여 180 ℃, 15 MPa, 2 분간 열과 압력을 가하여 복합소재로 성형하였다.   이와 같은 과정을 통해 제작된 탄화 폐목재 분말과 CBT 복합소재는 그림 115에 나타내었다. 제작된 시편의 두께는 20 mm이고, 25*25 mm의 직경을 가진다.

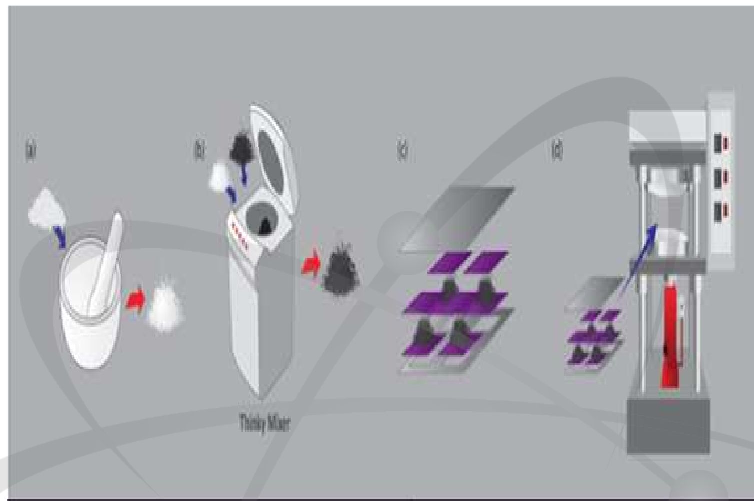


그림 114. 탄화 폐목재 분말 CBT 복합소재 공정 개념도

KAERI

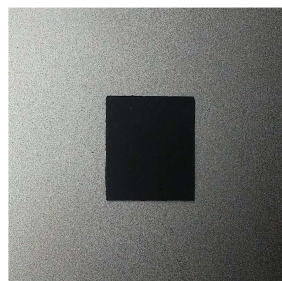


그림 115. 탄화 폐목재 분말 CBT 복합소재 시편

다. 탄화 폐목재 분말 복합소재 분석

○ SEM(Scanning Electron Microscope) 분석

SEM은 전자빔을 시료표면에 주사시켜 2차 전자를 발생하게 하여 시료의 표면상을 얻기 위한 장치이다. Nova NanoSEM 450을 이용하여 탄화 폐목재 분말의 모양, 크기 등을 1000배의 배율에서, 가속전압이 3.00 kV 조건 하에서 시료를 관찰 하였다.

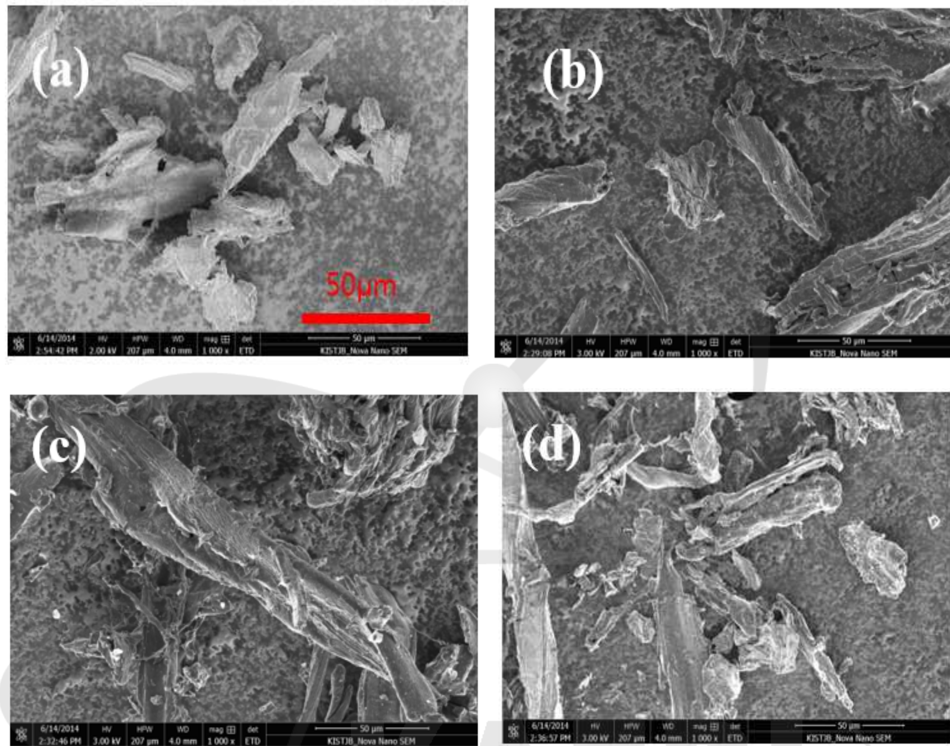


그림 116. 폐목재 분말 온도별 SEM 사진 (a) Raw material (b) 750 ℃ (C) 950 ℃ (d) 1200 ℃

탄화 전, 후 폐목재 분말의 SEM 관찰 사진을 그림 116에 나타내었다. (a)~(d)를 보게 되면 폐목재 분말 입자의 크기는 수십 μm ~ 수백 μm로 분포가 다양함을 볼 수 있다. Raw material인 (a)는 탄화 전 폐목재 분말로 탄화가 진행되지 않아 전기가 통하지 않는 물질이므로, 가속전압이 3.00 kV 조건일 때 charging이 일어나 가속전압을 2.00 kV로 조건하에 관찰하였다. 탄화 온도 변화에 따른 크기, 모양 측면에서 큰 변화는 볼 수 없었다.

○ FT-IR 분석

물질을 구성하고 있는 분자는 그 구조에 따라 대칭신축진동, 반 대칭신축진동, 변각진동, 회전진동, 골격진동 등 특유한 진동을 하고 있다. 이 분자진동의 에너지와 적외선 파장의 에너지가 같은 크기를 갖기 때문에 분자에 적외선 파장을 연속적으로 변화시켜 조사하면 분자의 고유진동과 같은 주파수의 적외선이 흡수되어 분자의 구조에 따른 스펙

트럼을 얻을 수 있다. FT-IR로는 샘플의 종류를 조사하거나 (정성분석), 샘플의 농도 (정량분석)를 구할 수 있다. Nicolat iS10을 이용하여 폐목재 분말 시료가 가지고 있는 작용기의 변화로 탄화온도 별 화학적인 변화를 분석하였다.

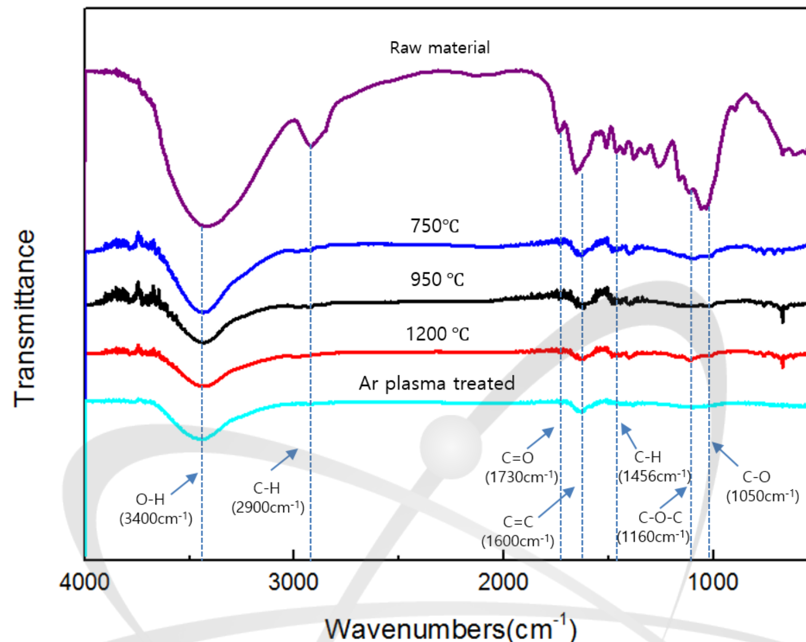


그림 117. 탄화 폐목재 분말 FT-IR 스펙트럼

그림 117은 최고 탄화 온도 별 탄화 폐목재 분말의 FT-IR 투과 스펙트럼으로, 스펙트럼에서 1050 cm-1 및 1160 cm-1에 위치한 피크는 각각 헤미셀룰로오스의 C-O 및 셀룰로오스의 C-O-C 결합에 의해 나타나며, 1268 cm-1 은 리그닌의 C-O 결합이다. 1600 cm-1에서 나타나는 피크는 리그닌의 aromatic 골격에서, 1730 cm-1 에서 나타나는 피크는 헤미셀룰로오스의 non-conjugated C=O 결합이다. 2900 cm-1 에서 보이는 피크는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에서 보이는 C-H 결합이고 3400 cm-1 에서 나타나는 피크는 강한 수소 결합을 보이는 O-H 결합에 의해 나타나는 것으로 보인다 (Jun Cao & Gang xiao, 2013, Nam-Hun Kim, 2013). 폐목재 분말의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과 탄화 온도가 증가하면서 대부분의 피크 들이 사라지는 것으로 보아 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 분해되어 탄화 (In-Ja Lee & Won-Hee Lee, 2008) 가 이루어진 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

○ Raman 분석

Raman 분석으로는 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동구조를 연구하거나

물질의 정성, 정량 분석에 이용할 수 있다. LabRAM HR UV-Visible-NIR을 이용하여 탄화 폐목재 분말의 온도에 따른 구조를 분석하였다.

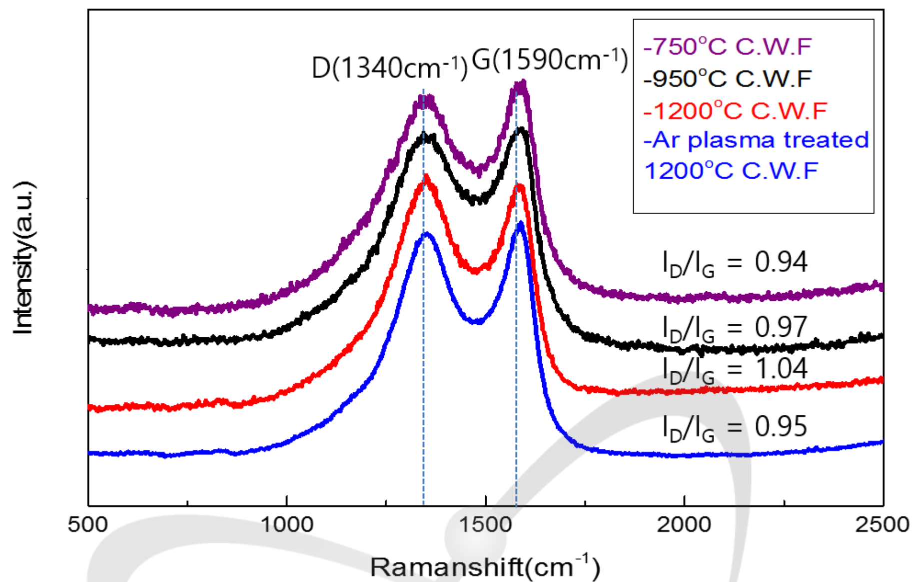


그림 118. 탄화 폐목재 분말의 Raman 스펙트럼

탄화 폐목재 분말의 Raman 스펙트럼 상에서 D band (1340 cm-1) 과 G band (1590 cm-1) 에 해당하는 피크가 관찰되었다. G band는 Graphitic 피크이고, D band는 Defect 피크이다. 흑연 단결정에서는 G band 만이 관찰되며, 단결정이 아닌 모든 흑연의 물질에서는 G band 뿐만 아니라 D band도 관찰된다. Raman 스펙트럼의 결과는 높은 열과 압력에 의해 탄화온도가 상승하면서 탄소 미결정의 발달이 더욱 일어나는 것으로 보인다. CNT, graphene 등 탄소 물질은 탄화 시 Raman 스펙트럼 결과 G band의 세기가 증가하는데 반해 탄화 폐목재 분말의 경우 여느 탄소 동소체와 달리 탄화 온도가 올라갈수록 D band의 세기가 상승하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Amorphous 형태의 탄소 구조가 탄화온도가 상승하면서 가교결합에 의해 sp3 구조로 발달한 것으로 보여진다 (Kengo Ishimaru, 2007, Wharry & Harris, 2013). 이에 따라 탄화 폐목재 분말은 탄화온도가 750 ℃에서 1200 ℃로 증가함에 따라, ID/IG ratio가 0.94에서 1.04로 증가함을 보인다.

반면, 1200 ℃ 열 탄화된 목분에 대한 추가적인 플라즈마 처리 시, ID/IG ratio가 1.04에서 0.95로 감소하였는데, 플라즈마 처리에 사용한 플라즈마 방식이 전극에 의한 Bias 효과가 없는 ICP 방식임을 감안할 때, Ion bombardment 등에 의한 sp3 구조의 파괴보다는 표면상의 Amorphous 구조가 제거되어 내부의 sp2 구조가 드러난 것으로 예상되나 추가적인 XPS 등의 분석을 통한 원인 규명이 필요할 것으로 보인다.

○ 전기전도도 평가

전기 전도도는 전기 전도성 복합소재에서 가장 중요한 물리량 중 하나로, FPP-RS8 (Four point probe) 을 이용하여 측정된 면 저항을 다음의 식을 이용해 계산하여 전기 전도도를 측정하였다.

[비저항 (Ω*cm)]=[면 저항 (Ω/sq)]*[두께 (cm)]

[전기 전도도 (S/m)]=1/[비저항 (Ω*cm)]

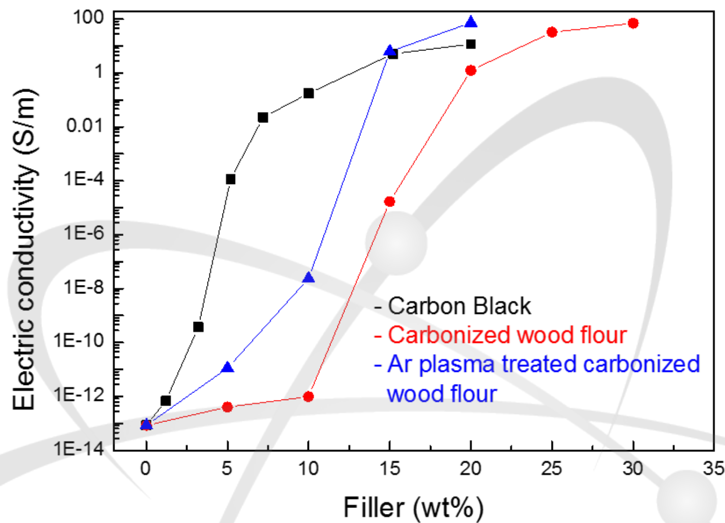


그림 119. 탄화 폐목재 분말과 플라즈마 처리된 탄화 폐목재 분말, 카본 블랙 필러의 복합소재 제조 후 전기전도도 비교

카본블랙 복합소재와 탄화 폐목재 분말 및 플라즈마 처리된 탄화 폐목재 분말 복합소재의 필러 함량별 전기 전도도를 비교 평가하여 그림 122에 나타내었다. 카본블랙 복합소재는 필러의 함량이 5 wt% 부근에서 percolation에 의해 전기 전도도의 큰 변화가 보였음에 반해 탄화 폐목재 분말 복합소재는 필러의 함량이 15 wt% 부근으로 약간 높은 함량 범위에서 전기 전도도의 큰 변화가 나타났다. 그러나 플라즈마 처리된 탄화 목분의 경우 percolation이 일어나는 시점이 10 wt% 부근으로 탄화 전 보다 낮은 함량에서도 전기전도도의 높은 상승이 관찰되었다.

비록 저함량 조건에서 탄화 목분 필러가 기존 전도성 필러 소재인 카본 블랙에 비해 낮은 전도도를 보이나, 일반적으로 전도성 복합소재 (대전 방지용) 로서의 사용하는 전기 전도도는 〉 1 S/m 의 범위로, 15~20 wt% 고함량으로 카본 블랙 필러를 혼입하여

복합소재를 제조하는 것을 감안할 때, 고함량에서 높은 전도도를 보이는 탄화목분 필러 복합소재도 전도성 복합소재로의 적용이 가능할 것으로 예상된다.

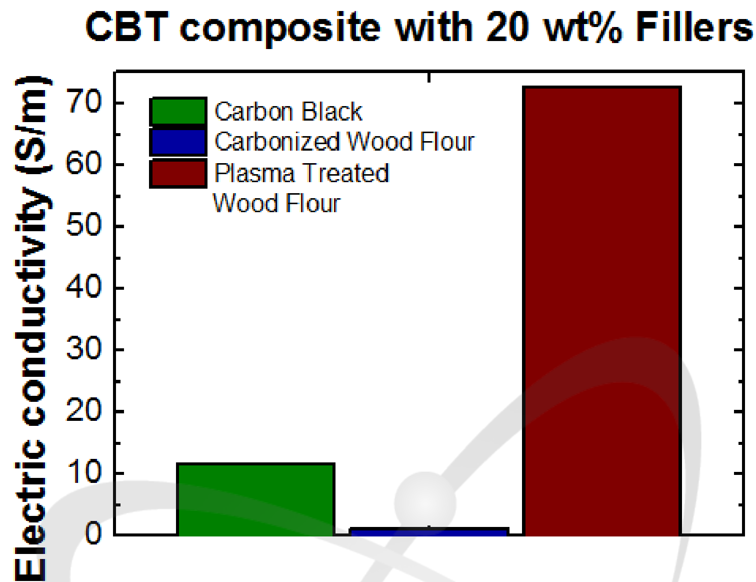


그림 120. 탄화 폐목재 분말, 플라즈마 처리된 탄화 폐목재 분말, 카본 블랙 필러의 함량이 20 wt% 에서 복합소재 전기전도도 비교

20 wt% 의 일정한 필러 함량 기준에서의 비교를 위해 탄화 폐목재 분말 필러, 플라즈마 처리 탄화 폐목재 분말 필러 및 카본블랙 필러 복합소재의 전기전도도를 그림 120 에 나타내었다. 해당 함량에서 탄화 폐목재 분말 복합소재의 전기 전도도는 2 S/m로 카본블랙 복합소재 전기 전도도 (11 S/m) 에 비해 20% 수준의 낮은 전기 전도도를 보였지만, ICP 플라즈마 처리에 의해 복합소재 전기 전도도는 약 40배 증가하여 77 S/m의 전기전도도를 나타내었으며 이는 카본 블랙을 이용한 전도성 복합소재의 7배에 해당하는 높은 전기전도도에 해당한다. 이를 통해 탄화 폐목재 분말은 환경적인 측면 뿐 아니라 플라즈마 후처리에 의해 물성적인 측면에서도 뛰어난 전기 전도성 복합소재 필러로서의 가능성을 보임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 폐목재 분말을 활용한 탄화분말의 플라즈마에 의한 전도성 복합소재 필러로서의 전기적 특성 향상 메커니즘을 규명하기 위해 다음과 같이 플라즈마 처리 전후의 소재 특성을 비교하였다.

다. 탄화 폐목재 분말 플라즈마 처리에 의한 복합소재 전도도 향상 메커니즘

○ TGA 분석

TGA 분석은 온도변화에 따른 고분자를 포함한 유기물질 및 무기물질의 무게변화를

측정하여 분석하는 방법으로 TA 50, TA Instruments 장비를 이용하여 N2 가스를 주입하고, 분당 10 ℃의 승온 속도로 800 ℃까지 측정하여 분석하였다.

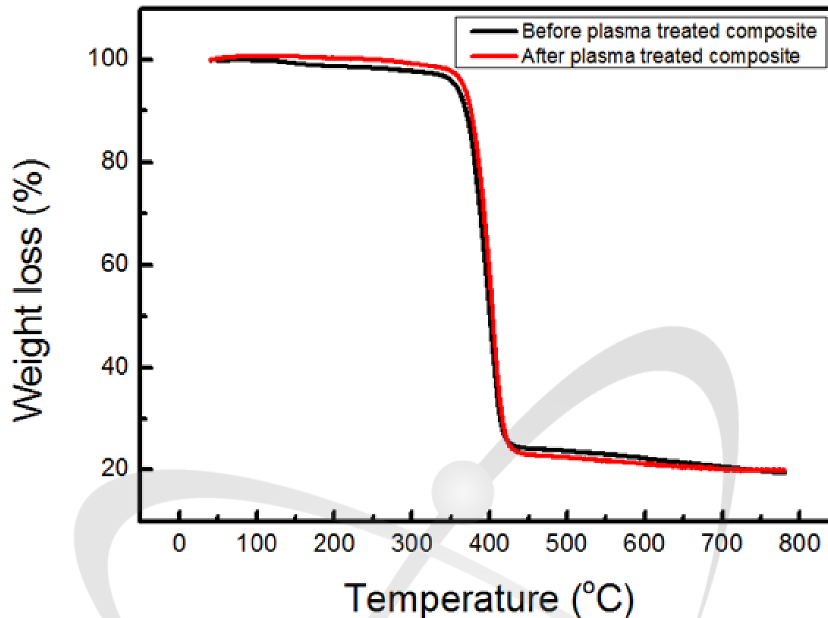


그림 121. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 TGA 스펙트럼

탄화 폐목재 분말의 플라즈마 처리가 된 탄화 폐목재 분말 복합소재와 플라즈마 처리되지 않은 탄화 폐목재 분말 복합소재의 TGA 곡선은 플라즈마 처리 여부와 상관없이 거의 흡사한 곡선 형태를 보였다. 탄화 폐목재 복합소재의 가열 시, 420 ℃부근에서 질량손실이 80 %로 포화곡선이 나타나는 것을 확인하여, 두 복합소재의 전도성 필러의 필러 함량이 동일함을 재확인 하였다.

○ 입자크기에 따른 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 전기전도도 평가

플라즈마 처리에 의한 탄화 목분 복합소재의 전기전도도와 플라즈마 처리에 의한 탄화 목분의 크기 분포 변화의 연관성을 확인하기 위해, 먼저 플라즈마 처리 전/후 탄화 폐목재 목분의 크기 분포를 측정하였다. 탄화 폐목재 분말의 크기는 그림 122와 같이 Micro-CT로 탄화 폐목재 복합소재의 3D image를 촬영한 뒤 얻은 Micro-CT Image의 Image processing을 통해, 전도성 필러의 직경(D) 분포를 기록하였다.

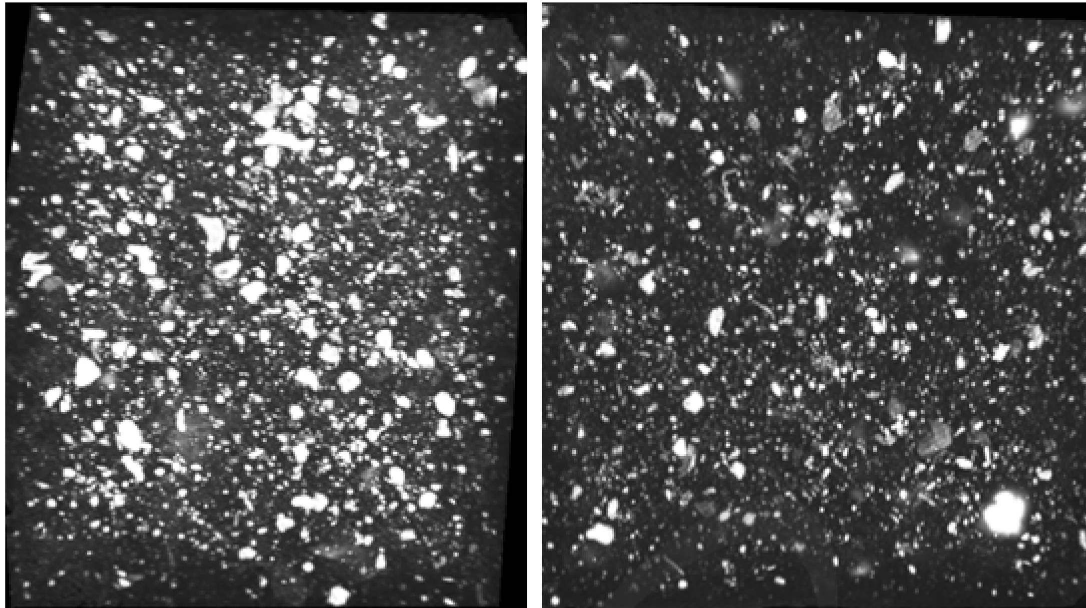


그림 122. 플라즈마 처리 전(왼쪽), 후(오른쪽)의
탄화 폐목재 분말의 Micro-CT 3D 사진

이와 같은 Micro-CT Image 측정을 통한 직경 분포 측정 과정에서 Micro-CT 장비의 Resolution 한계로 1um 보다 작은 Scale의 전도성 필러는 측정이 불가능하여, 측정된 직경(D) 분포는 1um 근방 내지 수 cm으로 나타났다. 복합소재 제조공정 이전 탄화 목분의 직경은 육안으로 1mm 미만으로 관찰된 것으로 미루어, micro-CT에서 수 cm 크기로 측정된 필러의 경우, 복수의 필러입자가 뭉친 부분으로 생각된다. 탄화 목분 복합소재 내의, 플라즈마 처리를 거치거나 거치지 않은 폐목재 탄화 목분 필러 모두 10um 내지 100um 범위의 필러 및 100um 내지 1mm 의 크기를 갖는 필러가 대다수를 차지하는 것으로 관찰되었다.

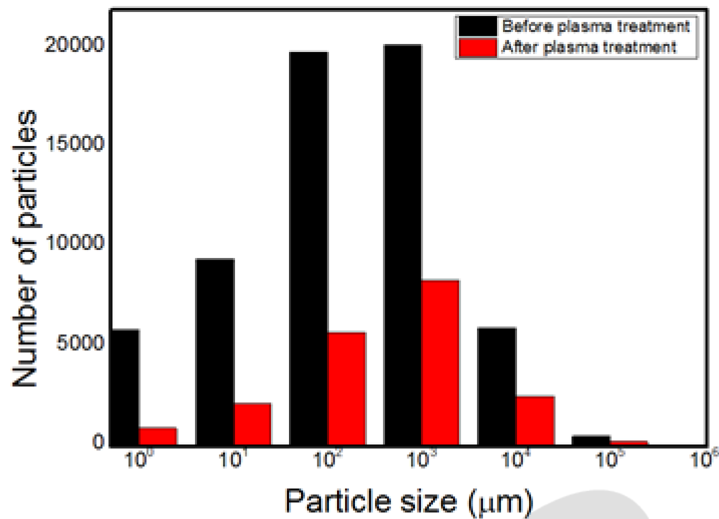


그림 123. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 복합소재의 입자 크기 비교

다양한 폐목재 복합소재 필러의 모양을 단순한 구형으로 가정한 후, 그림 123에서 측정된 폐목재 복합소재 입자크기 D를 V=4/3π × (D/2)3 의 계산을 통해 폐목재 복합소재 필러의 부피 분포를 계산하였으며 이를 그림 124에 나타내었다. 이때 입자의 부피가 107 내지 109 um3 (0.001 내지 1 mm3)인 입자가 두 복합소재 모두에서 가장 많은 비중을 차지하였다.

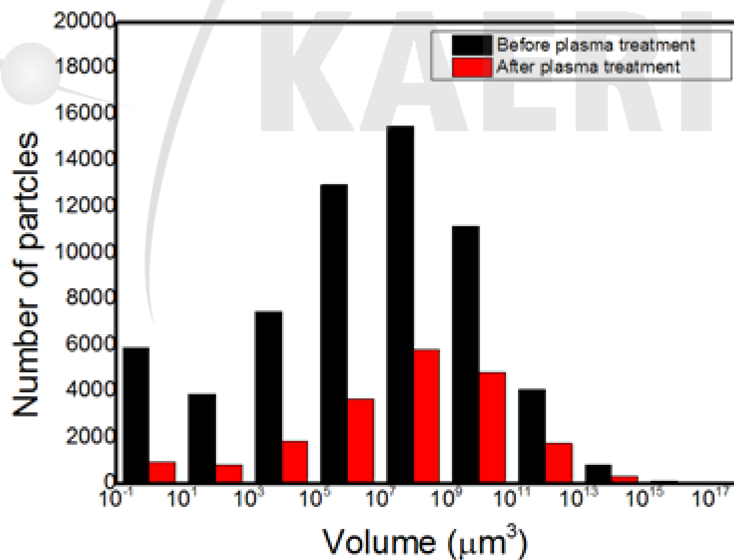


그림 124. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 복합소재의 부피 비교

한편 그림 125은 각 부피 대역에 해당하는 입자들의 총 부피 (V’ = V*n(V))를 입자의 부피 대역 별로 그린 그래프로 해당 그래프에서도 모든 부피 대역에서 플라즈마 처

리를 거친 탄화 목분 필러의 개체수가 플라즈마 처리를 거치지 않은 탄화 목분 필러에 비해 많음을 확인할 수 있다.

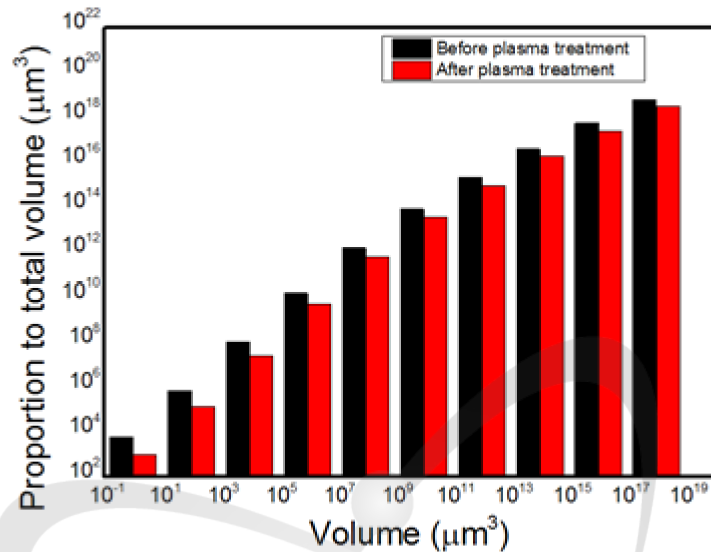


그림 125. 플라즈마 처리 전, 후 탄화 폐목재 복합소재의 부피 대역 별 입자의 총 부피 비교

이는 두 복합소재가 모두 동일한 20 wt%의 질량비로 복합소재를 제작되어 동일한 필러 질량을 가지며, 복합소재 제조 후에도 필러의 유실이나 생성이 이루어지지 않았음을 TGA로도 확인했음을 고려할 때 모순되는 결과로 보이나, micro-CT로 측정된 입자의 크기는 복수의 필러 입자가 뭉쳐있을 때 필러 입자 군집의 크기를 단일한 입자의 크기로 측정함을 고려할 때, 플라즈마 처리 후 필러 입자의 분산도가 높아져 입자군집이 보다 작은 부피의 입자로 나누어졌음을 미루어 짐작할 수 있다.

이와 같은 분산도 증가에 따른 입자 소형화 효과 발생 시 일어나는 전기 전도도의 변화는 그림 126의 입자크기 별 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 전기전도도 측정 결과를 통해 확인할 수 있다. 그림 18의 입자크기 별 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 전기전도도 측정 결과에서는, 탄화 폐목재 분말을 Mesh를 활용해 75um 미만, 75um 내지 105um, 105um 내지 150um, 150um 이상으로 입자크기 별 탄화 폐목재 분말을 분류하여, 각각의 크기 범위를 갖는 탄화 목분 필러 소재로 20 wt%의 탄화목분 복합소재를 제작하여 전기전도도를 측정하였다. 이때 75 um 미만의 작은 크기로 이루어진 탄화 목분 전도성 필러 사용 시, 동일 질량 함량 기준으로 최대의 전기전도도를 보인다.

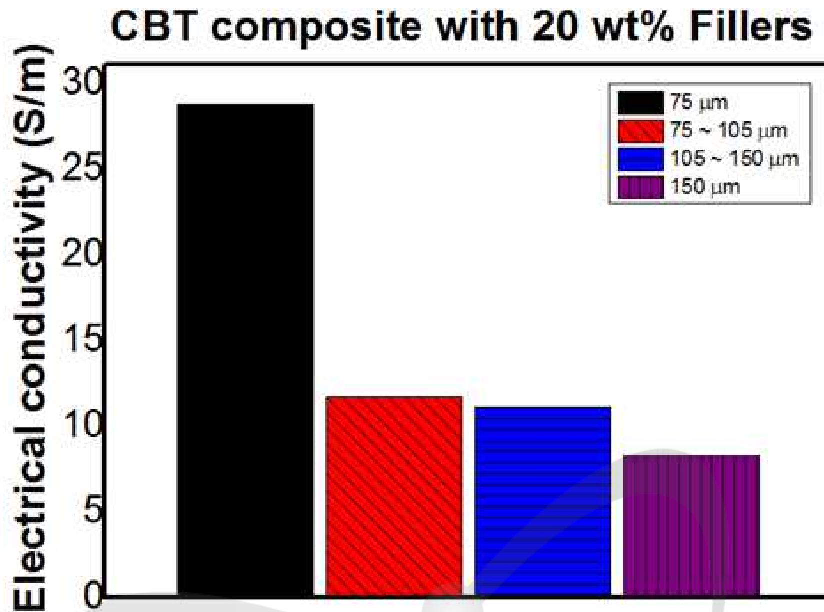


그림 126. 입자크기 별 탄화 폐목재 분말을 이용한 복합소재 전기전도도

이와 같이 입자크기가 작을수록 전기전도도의 향상이 일어나므로 플라즈마 처리를 통한 탄화 목분 전도성 필러의 분산을 통한 군집 크기 감소가 플라즈마 처리 탄화 목분 복합소재의 전기전도도를 향상한 것으로 생각된다.

2. 탄화규소 분말 제조에 관한 연구

탄화규소(SiC)는 탄소(C)와 실리콘(Si) 성분이 1:1의 비로 강하게 공유 결합된 재료로서, 다이아몬드 다음으로 강한 물성(모스경도 9.2), 내열성, 내마모성, 내산화성 등의 특성으로 인해 우주항공, 자동차, 연마재, 발열체 등의 산업소재로 널리 이용되고 있다. 세계적으로 연간 약 60-80만톤 정도가 생산되고 있지만, 우리나라의 경우 생산량이 없어 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 현재 수입되는 탄화규소의 탄소원으로 코크스로부터 제조됨에 따라 화석자원이 지닌 한계성으로 인해 국내 실정에 부합하는 원료가 요구되어진다. 본 연구에서는 매립 또는 소각으로 폐기되고 있는 목재폐기물을 이용한 탄화규소 분말 제조를 통해 폐자원 자원화 가능성을 평가하였다.

가. 탄화규소 분말 제조

(1) 시약

탄화규소 분말 제조를 위한 폐목재는 전북 익산시에 위치한 ㈜한솔홈데코로부터

MDF 및 제재목의 부산물인 폐목재를 공시재로로 사용하였다. 실리카는 왕겨에서 추출한 실리카를 사용하였으며, 폐목재의 탄소함량을 측정하기 위해 열 중량 분석기 (TGA, Q50, TA Instrument, USA)를 사용하여 질소 분위기에서 10 ℃/min 으로 승온시키면서 800 ℃까지 측정하였다.

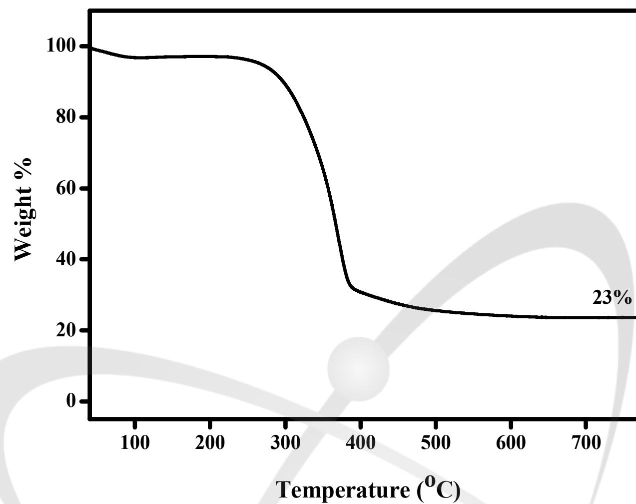


그림 127. 폐목재 분말의 TGA 스펙트럼

(2). 열탄소환원법

본 연구에서는 Si의 용융점 (1420℃)보다 높은 온도에서 Si의 기상반응을 통해 SiC 분말 합성 공정인 열탄소환원법을 이용하였으며, 반응식은 다음과 같다.

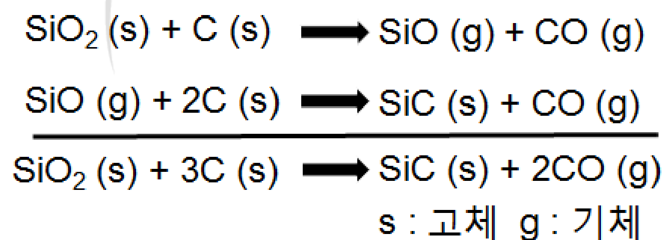


그림 128. 열탄소환원반응식

폐목재와 실리카를 무게비가 4:1.5, 4:2 비율로 혼합하여 이를 흑연화전기로 (ThermVac, Korea)를 이용하여 질소 분위기 하에 분당 10 ℃의 일정한 승온 속도로 1400 ℃ 조건에서 120분간 1차 열처리를 통해 불순물 제거 및 탄화를 진행하였으며,

이어서 탄화규소의 결정화를 위해 2차 열처리를 분당 10 ℃ 승온 속도로 1850 ℃ 조건에서 120분간 유지하였다.



그림 129. 폐목재/실리카 분말



그림 130. 열탄화공정에 사용된 흑연화전기로

(3). 연구내용 및 연구결과

①. 형태학적 분석

열탄소환원법으로 제조된 분말의 형상을 주사전자현미경(FE-SEM, VERIOUS 460L , FEI, ISA), 투과전자현미경(TEM, Tecnai G2 F20)을 이용하여 분말의 크기 및 형태를 관찰하였다.

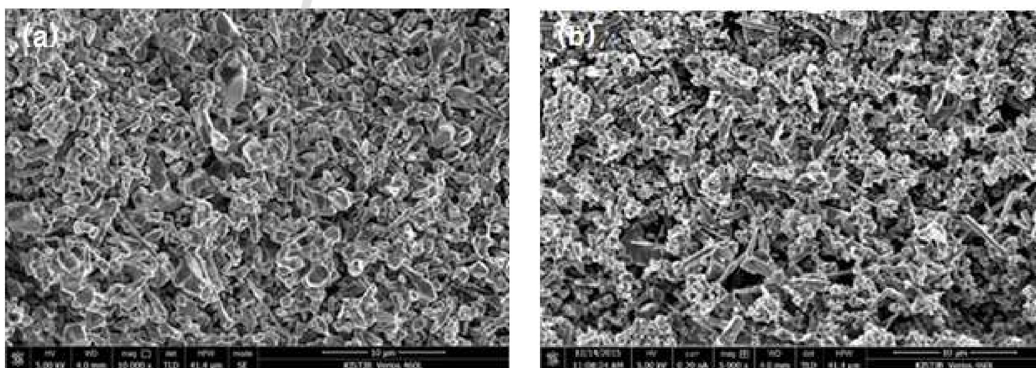


그림 131. 탄화규소 분말 주사전자현미경 사진
(a) 폐목재 (4) / 실리카 (1.5), (b) 폐목재 (4) / 실리카 (2)

KAERI

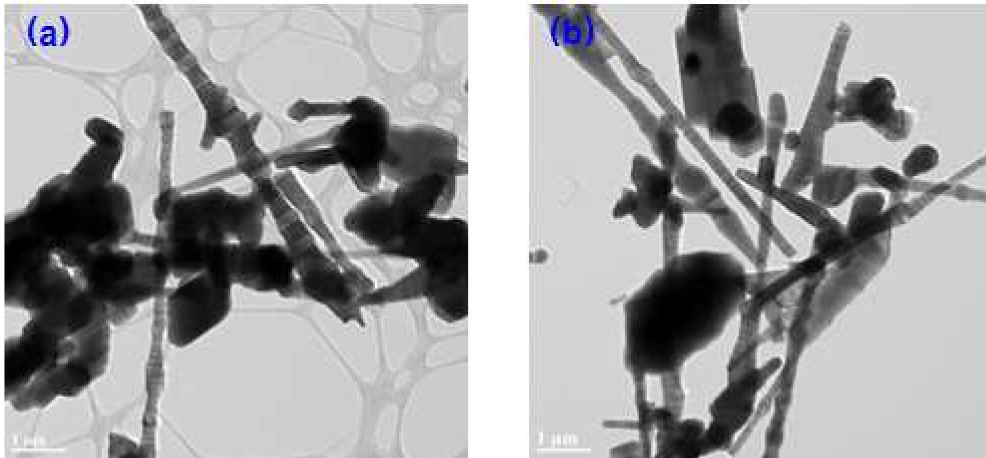


그림 132. 탄화규소 분말 투과전자현미경 사진
(a) 폐목재 (4) / 실리카 (1.5), (b) 폐목재 (4) / 실리카 (2)

그림 132의 주사전자현미경 관찰에 따르면 형태학적 구조는 휘스크, 분말 형상을 지닌 구조체를 가지며, 크기는 수 마이크로부터 백 마이크로까지 다양한 크기를 분포하고 있으며 이는 폐목재의 크기로 인해 불균질한 사이즈로 제조된 것으로 예상되어진다.

②. 상분석

제조된 분말의 상을 확인하기 위해 X-선 회절장치(X-ray diffraction, XRD)인 Rigaku사의 SmartLab 모델 사용하였고, 10°~ 80°까지 측정하였으며, 이때 drive power는 45KV에 200mA으로 측정하였다

.

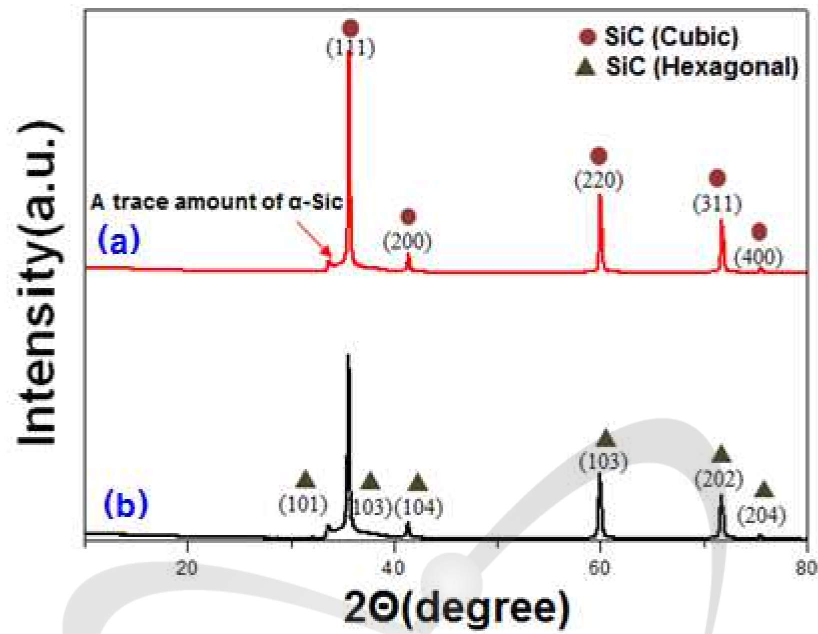


그림 133. 탄화규소의 X-ray 회절스펙트럼
(a) 폐목재 (4) / 실리카 (1.5), (b) 폐목재 (4) / 실리카 (2)

X-ray 회절스펙트럼 결과 (a),(b) 탄화규소 분말 Cubic의 구조를 가지고 있지만, 잔류 Hexagonal의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

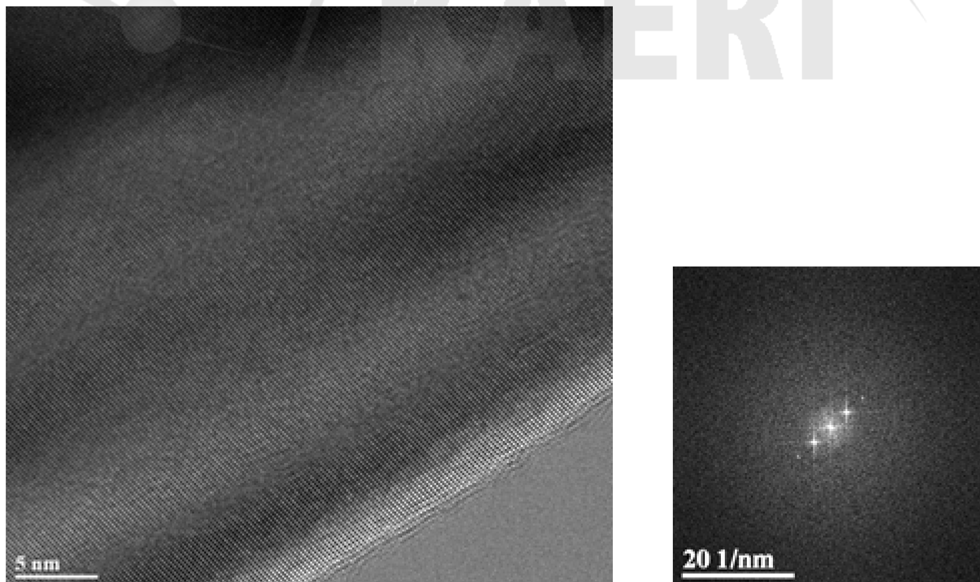


그림 134. 고배율 투과현미경 이미지 및 FFT

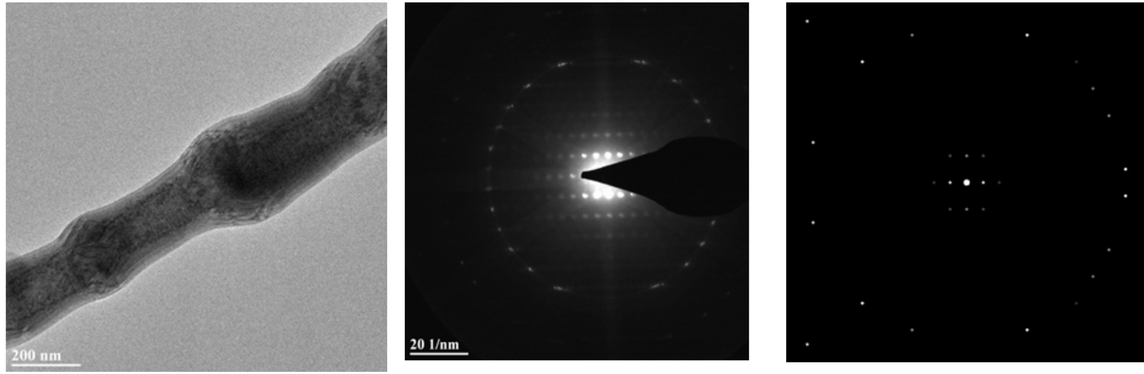


그림 135. 투과현미경 이미지 및 SAD

(4). 결론

본 연구는 소각 또는 매립으로 처리되는 폐목재를 고부가가치 탄화규소 분말 전환함에 있다. 폐목재와 실리카의 함량비 및 열탄화공정 조건 확립과 함께 제조된 탄화규소의 형태적, 구조적 특성을 살펴봄으로써 범용 탄화규소 분말 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

3. 셀룰로오스를 이용해 기계적 물성이 향상된 친환경 자가 치유 하이드로겔 개발

자가 치유 소재란 손상을 입은 후 스스로 복원할 수 있는 능력을 가지는 물질로써, 소재 수명을 크게 향상 시키는 소재를 말한다. 특히, 자가 치유 하이드로겔은 생체 친화적이고 독성이 없기 때문에 생의학적인 응용 가능성이 높은 소재로 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만, 자가 치유 능력이 높을수록 소재의 강도는 떨어지는 것이 문제이다. 가교제 또는 촉매를 이용하여 강도를 높일 수는 있으나 이런 물질들은 보통 생체에서 독성을 나타내기 때문에 생체 친화적인 소재를 이용하여 자가 치유 능력과 강도를 동시에 향상시키는 것이 필요하다. 이를 해결하기 위하여, 생체친화적인 나노셀룰로오스를 자가 치유 하이드로겔에 수소결합형 가교제로 이용하였다. 그림136에서 보여주듯이 폴리비닐알코올(PVA)과 셀룰로오스를 물과 함께 혼합하여 하이드로겔을 제조 하고, 하이드로겔을 인위적으로 절단을 한 후 단순한 물리적 접촉을 수 시간 유지하게 하면 절단면이 다시 붙는 것을 볼 수 있다. 특히, 절단면에서도 셀룰로오스가 수소결합형 가교제 역할을 하기 때문에 자가 치율이 증가하게 된다.(그림 137, a) 이런 셀룰로오스의 수소결합형 가교제 역할은 하이드로겔의 셀룰로오스 함량이 증가함에 따라 응력과 변형률이 모두 증가하는 것에서도 보여지고 있다.(그림 137, b) 결론적으로, 본 연구를 통해서 생체 친화적이고 친환경적인 셀룰로오스를 이용하여 기계적 물성뿐만 아니라 자가치유율까지

크게 향상된 자가치유 하이드로겔 복합체를 개발하였다. 이런 기계적 물성이 향상된 자가치유 하이드로겔은 향후 렌즈나 치료용 패치와 같은 바이오/의료 응용분야에 적용가능성이 높을 것으로 보인다.

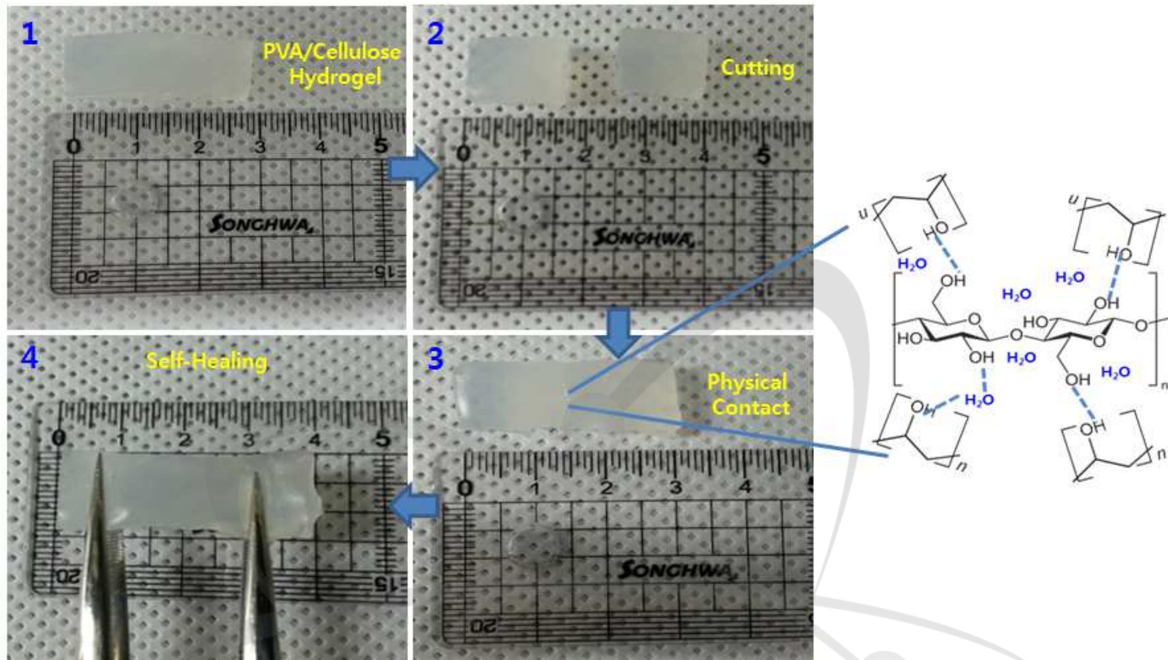


그림 136. 폴리비닐알코올 고분자와 셀룰로오스 하이드로겔의 자가치유 능력

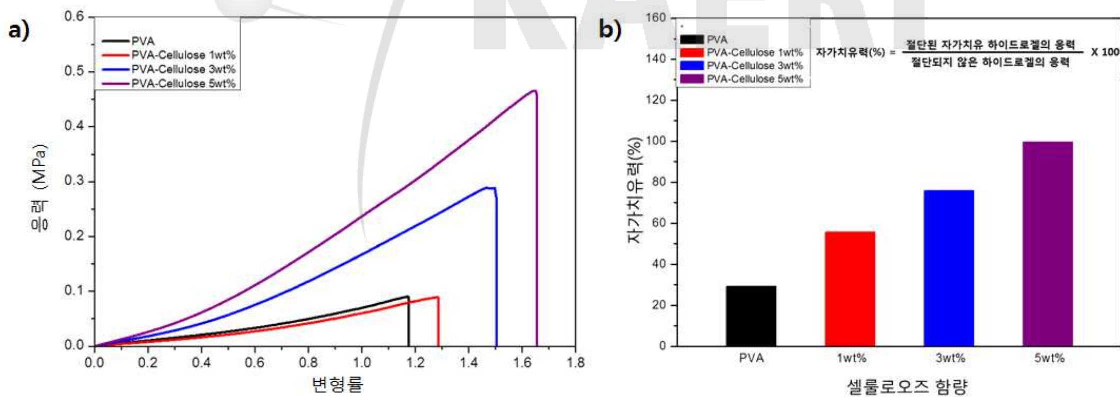


그림 137. a) 하이드로겔에서 셀룰로오스 함량에 따른 하이드로겔의 응력과 변형률 변화 b) 셀룰로오스 함량에 따른 하이드로겔의 자가 치유력.

제 8절 셀룰로오스 섬유화에 적합한 방사용액 최적화 연구

1. 방사원액 제조 조건 확립

○ Virgin 셀룰로오스 펄프 방사원액 제조
- 펄프 : Virgin 셀룰로오스 펄프, 중합도 850
- 용매 : Ionic liquid(Basionics, BC 01)

표 45. Cellulose pulp를 이용한 최적 방사원액 조건 확립

Sample No.	Content (wt%)		Dissolution conditions
	Cellulose Pulp	Ionic liquid	
1	5	95	50℃/2hr
2	8	92	
3	10	90	

- 위의 조건으로 Cellulose pulp를 이용하였을 경우 5 wt%가 최적의 방사원액 제조 조건임을 확인하였음
- 온도 및 다양한 공정변수를 통해 향후 함량증가를 통한 최종 섬유의 수율 증가를 위한 연구를 진행할 것임

표 46. Cellulose pulp/MWCNT를 이용한 최적 방사원액 조건 확립

Sample No.	Content (wt%)			Dissolution conditions
	Cellulose pulp	MWCNT	Ionic liquid	
a	6	0	94	50℃/2hr
b	5.85	0.15	94	
c	5.5	0.5	94	
d	5	1	94	

- Cellulose pulp 함량을 최대로 증가시킨 후 MWCNT를 투입하여 최적의 방사원액 제조 가능성을 확인하였음
- MWCNT를 투입하였을 경우 점도, 온도 등 다양한 공정 변수들에 의한 다양한 문제점을 확인하였음

○ Cellulose pulp/MWCNT 방사원액 제조 방법

- Cellulose/MWCNT 용액은 분쇄된 pulp와 MWCNT 및 ionic liquid를 조성비 wt%를 기준으로 A(6/0/94), B(5.85/0.15/94), C(5.5/0.5/94), D(5/1/94)으로 구성하여 비 접촉식 프로펠러레스 교반방식의 Thinky Mixer(ARE-310)을 이용
- 최대 약 400G의 가속도로 1000rpm에서 10분, 1500rpm에서 15분가량 교반하여 용 해/분산시켜 방사원액을 제조하였음
- 제조된 방사원액은 2시간동안 50℃의 온도 하에 진공을 가하여 방사원액의 기포를 제거하였음

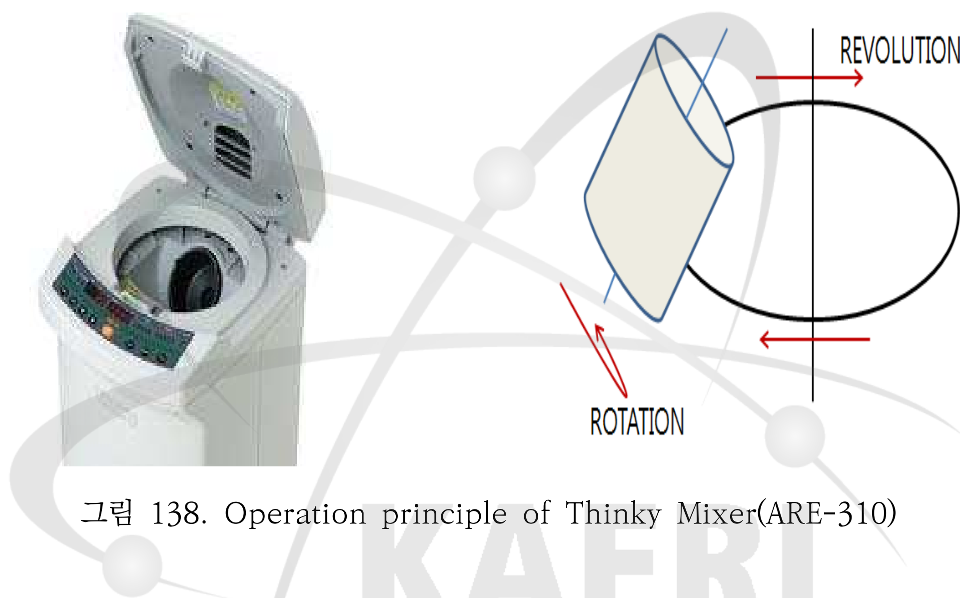


그림 138. Operation principle of Thinky Mixer(ARE-310)

KAERI

2. 기격습식방사(토출, 응고) 조건 확립

○ Virgin 셀룰로오스 펄프 방사(토출, 응고) 조건 확립

- 노즐 : 0.15mm/0.4mm (core-shell 구조를 이용하여 중공형태의 섬유 제조 가능성 확인
- 방사속도 : 2.0m/mim으로 기격습식방사하여 응고속도를 최대로 늦추면서 형태유지 및 다공성을 이용하여 안정적으로 섬유를 제조하였음
- 기어펌프로 인한 정량 토출된 방사원액을 25mm의 기격을 통과 후 응고욕 내부로 침투시켜 용매를 제거하여 섬유상으로 얻음
- 25mm의 기격은 고배향의 미연신 섬유를 얻기 위하여 방사구와 응고액 표면 사이의 공기층을 두어 공기층을 통과하면서 분자배향이 가능함
- 응고액으로 25℃의 물을 사용하였으며, 방사속도의 최소화로 인해 응고 안정성 확보 및 연신 가능성 확인

- 연신 롤러의 속도를 2.0m/mim으로 설정하여 약 1.8배로 연신 (연신 속도에 따라 섬유의 형태 안정성과 응고 및 연신 가능성이 변화됨)
- 응고액은 물을 이용하여 섬유 내의 잔류 용매를 제거하였으며, 응고욕조의 온도는 상온으로 유지하였음

3. 수세 및 건조 조건 확립

○ 셀룰로오스 섬유 수세 및 건조 조건 확립

- air-gap 거리, 온도, 체류시간에 따른 공정의 문제점을 확인하여 최적의 조건을 확립하였음
- 기격습식방사의 공정변수 확립을 통한 안정적으로 섬유 제조 가능성을 확인하였음
- 응고된 셀룰로오스 섬유를 수세 및 와인딩하여 건조공정을 진행하였음
- 수세 후 얻어진 섬유는 24시간 자연건조를 진행하였음
- 건조 조건 : 80℃/2hr

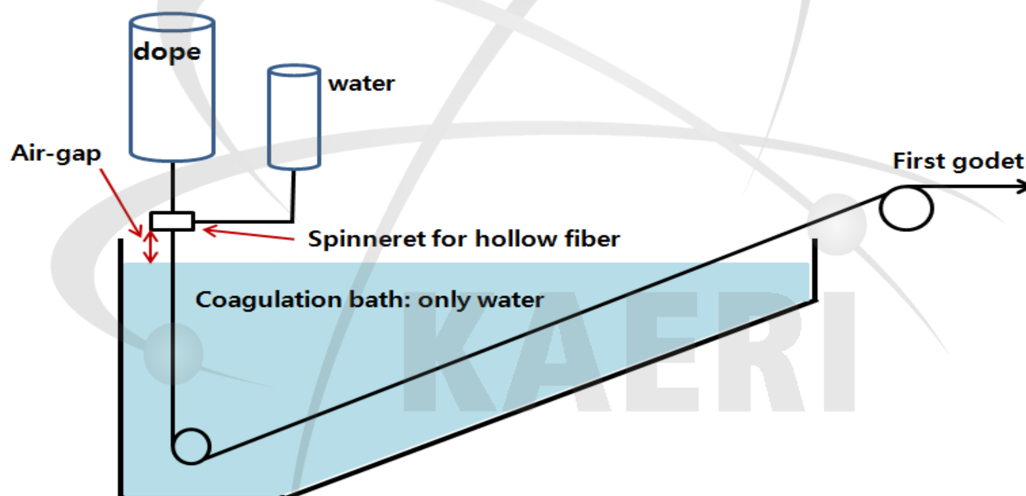


그림 139. Scheme of air-gap spinning instruments

4. Cellulose pulp/MWCNT fiber의 열적 특성(TGA) 및 FT-IR분석

○ Cellulose/MWCNT fiber의 열적 특성 분석

- 안정성 및 MWCNT를 투입하였을 경우 탄화수율 예측 가능성을 확인하였음
- MWCNT를 투입할 경우 함량 변화에 따른 열적 안정성 및 경향성을 확인하였음
- MWCNT의 함량이 증가할수록 열의 의한 중량 감소율은 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 300℃부근까지는 섬유내의 존재하는 수분의 물리적인 탈착과 cellulose 분자내 가수분해에 의한 7~10%의 중량 감소를 보이며 300℃이상부터 급격한 중량 감소를 나타내었음

KAERI

- cellulose 구조를 이루고 있는 glycoside 결합과 C=O 결합이 열 분해되어 탄소이외의 원자들이 제거됨으로서 보이는 거동으로 판단됨
- 400℃ 이상의 온도에서는 잔류된 탄소원자들의 aromatic 구조의 형성과 탄소 육각 고리의 축합 고리화 반응으로 인하여 흑연구조를 이루는 탄소물질로 변하여 열적 안정성을 가져 중량 감소율이 완만해지는 것을 확인하였음

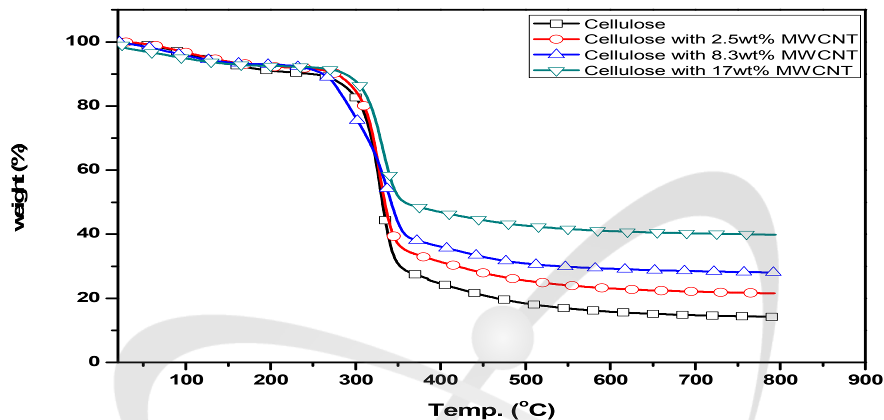
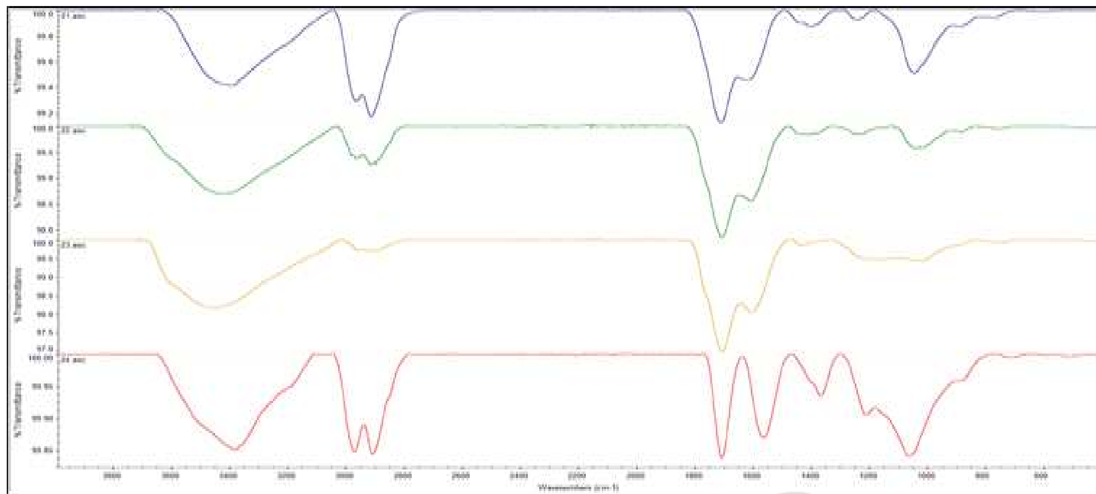


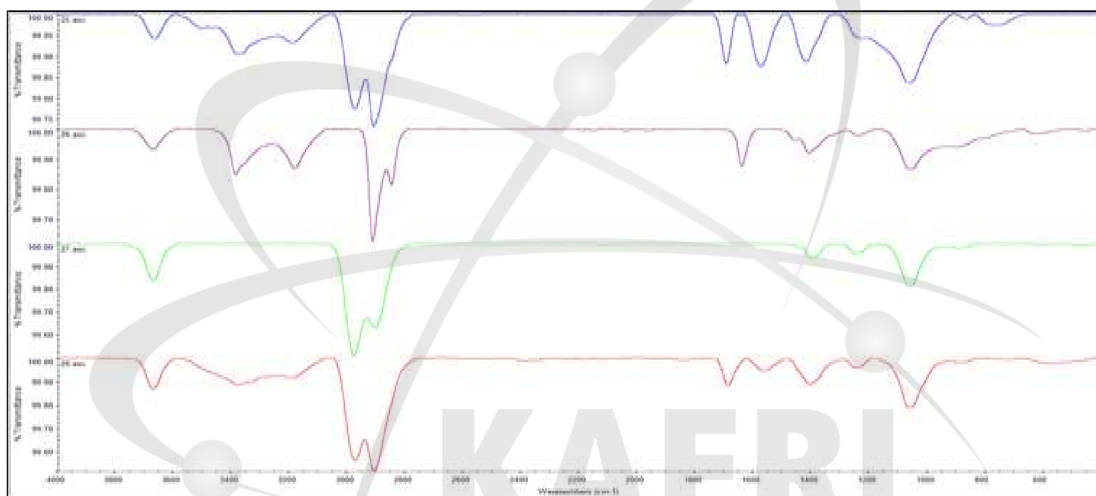
그림 140. TGA analysis of cellulose precursor with different MWCNT contents

○ Cellulose/MWCNT fiber의 FT-IR 분석
- Cellulose/MWCNT fiber의 화학적 구조 변화를 위해 FT-IR 분석을 진행하였음
- Cellulose/MWCNT precursor와 Cellulose/MWCNT fiber의 화학적 변화로 인한 구조적 안정성 확인하였음
- Cellulose는 열분해 공정에서 분자쇄 간 분해가 일어나고 이후 400℃이상의 탄화공정에서 다시 re-polymerization 되어 aromatic 및 탄소 육각 고리의 축합 고리화 반응을 통해 흑연 구조층이 형성됨
- 3400cm-1부근의 셀룰로오스의 hydroxyl group을 나타내는 피크와 1724cm-1부근의 carboxyl group의 C=O 결합 피크, 1610~1504cm-1의 benzene ring의 C=C 결합을 나타내는 피크가 탄화공정 이후 감소하는 것을 관찰하였음
- 탄화공정 중 -OH, -CH, C-O 등 hetero 원자들이 다양한 가스형태로 제거되고 탄소 육각 고리의 축합 고리화 반응이 유도되었음을 확인하였음

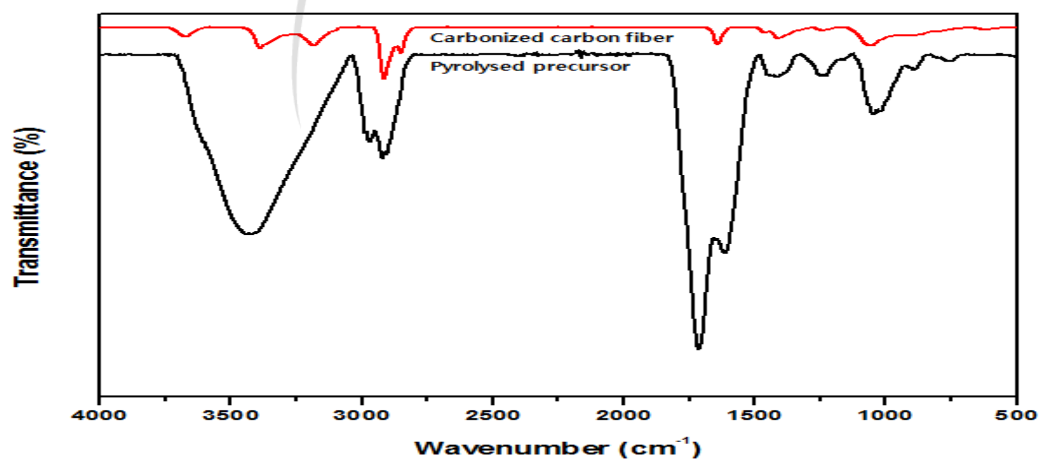
KAERI



(a) Cellulose/MWCNT precursor



(b) Carbonized Cellulose/MWCNT fiber



(c) Pyrolysed precursor and carbonized carbon fiber

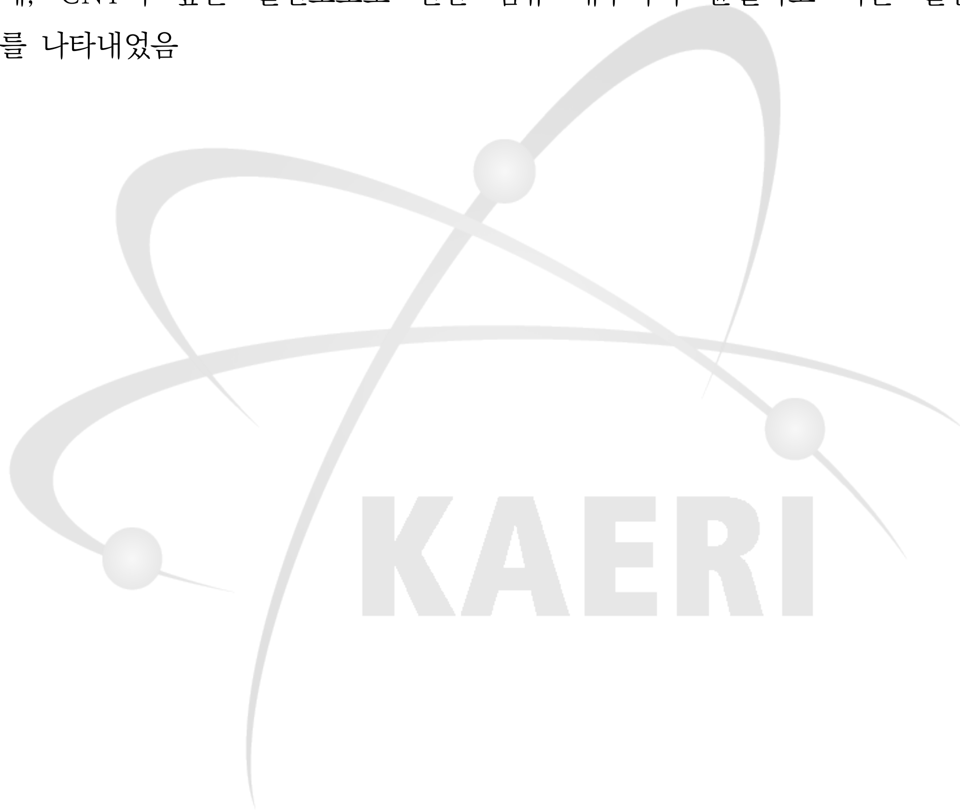
그림 141. FT-IR of Cellulose/MWCNT fiber

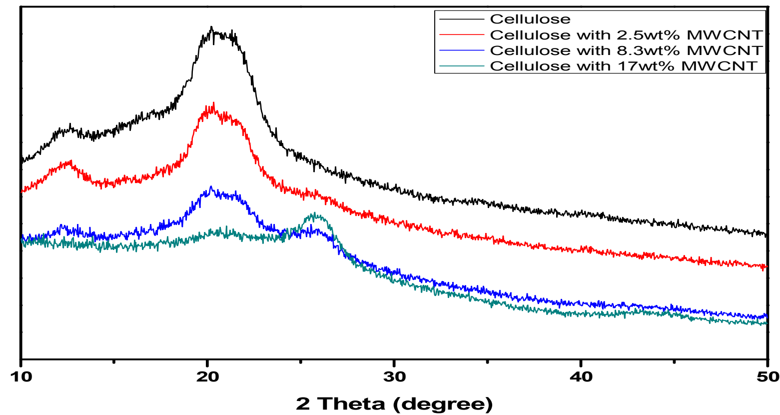
KAERI

5. Cellulose/MWCNT fiber의 X-ray 회절 분석 및 전기전도도 측정

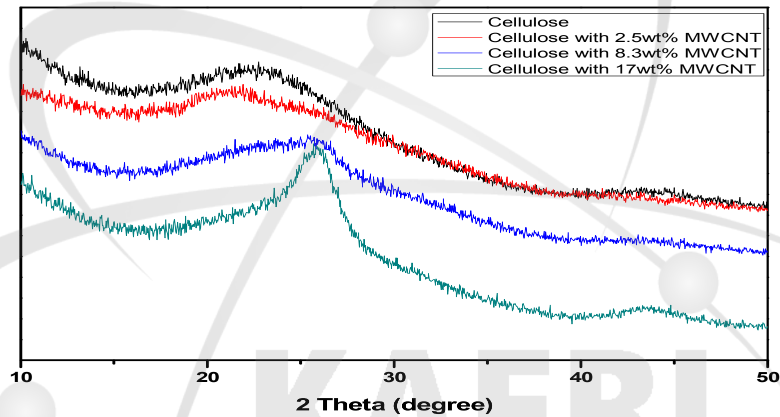
○ Cellulose pulp/MWCNT fiber의 X-ray 회절 분석

- (a)의 경우 전형적인 cellulose의 XRD 피크를 보이는 반면 CNT의 함량이 높아질수록 26˚부근의 피크가 점차 강해지는 것을 확인하였음
- 21˚부근의 피크가 탄화 이후 26˚ 이동되는 것을 확인하였음
- 탄화공정 중 화학적인 구조변화로서 탄소 이외의 원자들이 제거되고 흑연구조로 변하는 것으로 판단됨
- CNT 함량이 증가될수록 26˚피크가 큰 폭으로 증가되는 것이 관찰되었기 때문에, CNT의 높은 열전도도로 인한 섬유 내부까지 균일하고 빠른 열전달 효과를 나타내었음





(a) Cellulose/MWCNT precursor



(b) Cellulose/MWCNT fiber

그림 142. X-ray diffraction patten of Celluolse/MWCNT fiber

○ Cellulose pulp/MWCNT fiber의 전기전도도 측정 분석

- MWCNT의 함량이 증가할수록 cellulose계 탄소 중공 섬유의 비저항이 낮아져 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, cellulose 대비 MWCNT의 함량이 8.3 wt% 이상부터는 함량된 양에 비해서 전기 전도도의 증가폭이 큰차이를 나타 내지 않았음
- 너무 많은 양의 CNT가 무질서하게 배열되어 나타난 결과로 판단됨
-아래와 같은 방법에 의해서 전기전도도를 측정하였음

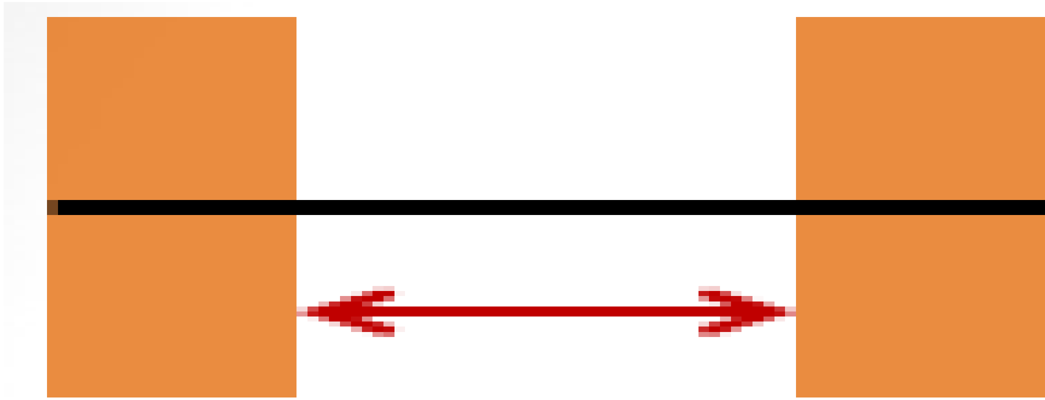


그림 143. Distance between copper foil =1cm

표 47. Average specific resistance and electrical conductivity of cellulose based carbon fiber

	Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3	Specimen 4
Specific resistance ρ (mΩ · cm)	4.711	1.773	0.683	0.681
Electreical conductivity L (S/cm)	350.3	647.9	1486.1	1505.4

KAERI

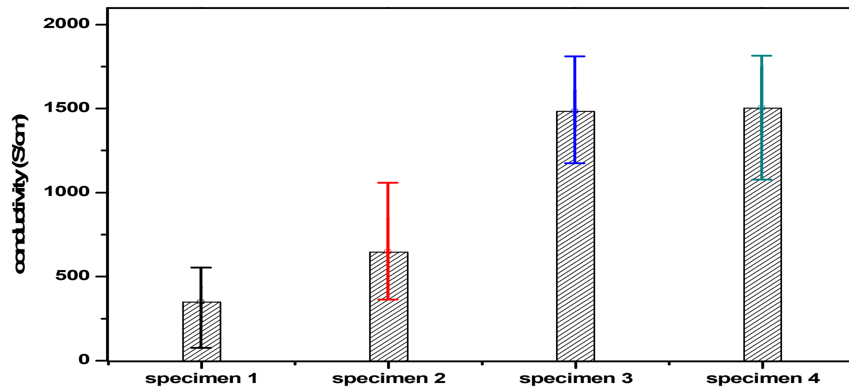


그림 144. Average specific resistance and electrical conductivity of cellulose based carbon fiber

6. 다이렉트 히팅 및 Si 증착 연구 가능성 확인

○ 다이렉트 히팅과 Si 증착 방법 및 결과

- MWCNT 함량이 증가될수록 전기전도도 함량이 증가되었기 때문에 다이렉트 히팅 및 Si 증착에 대한 연구를 진행할 수 있었음
- MWCNT가 함유된 cellulose계 탄소섬유는 power supply를 이용하여 목표온도 1000℃까지 전압을 걸어 다이렉트 히팅 test를 진행하였음
- 745~784℃의 온도범위 내에서 수소가스와 실란 가스를 주입하여 1torr의 압력을 가해 탄소섬유 표면에 실리콘 증착을 진행하였음
- 다이렉트 히팅 결과 CNT가 함유되지 않은 순수한 cellulose계 탄소섬유는 높은 저항값이 원인이 되어 측정이 불가하였으며 비교적 낮은 저항값을 가지는 경우에만 측정이 가능하였음

표 48. Si deposition condition of cellulose based carbon fiber (a) cellulose, (b) cellulose with 2.5wt% MWCNT, (c) cellulose with 8.3wt% MWCNT, (d) cellulose with 17wt% MWCNT

	(a)	(b)	(c)	(d)
H(hydrogen)	-		200sccm	
SiH(silane)	-		30sccm	
Pressure (torr)	-		1	
Time (min.)	-		10	
Voltage (V)	-	28	30	34
Temp. (℃)	-	745	772	784

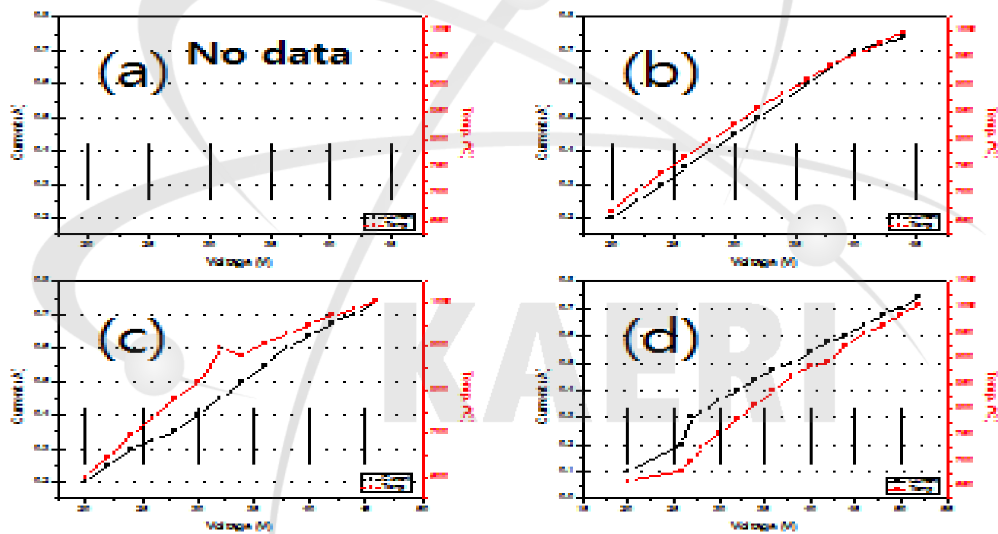


그림 145. Direct heating test graph of cellulose based carbon hollow fiber according to voltage (a) cellulose, (b) cellulose with 2.5wt% MWCNT, (c) cellulose with 8.3wt% MWCNT, (d) cellulose with 17wt% MWCNT]

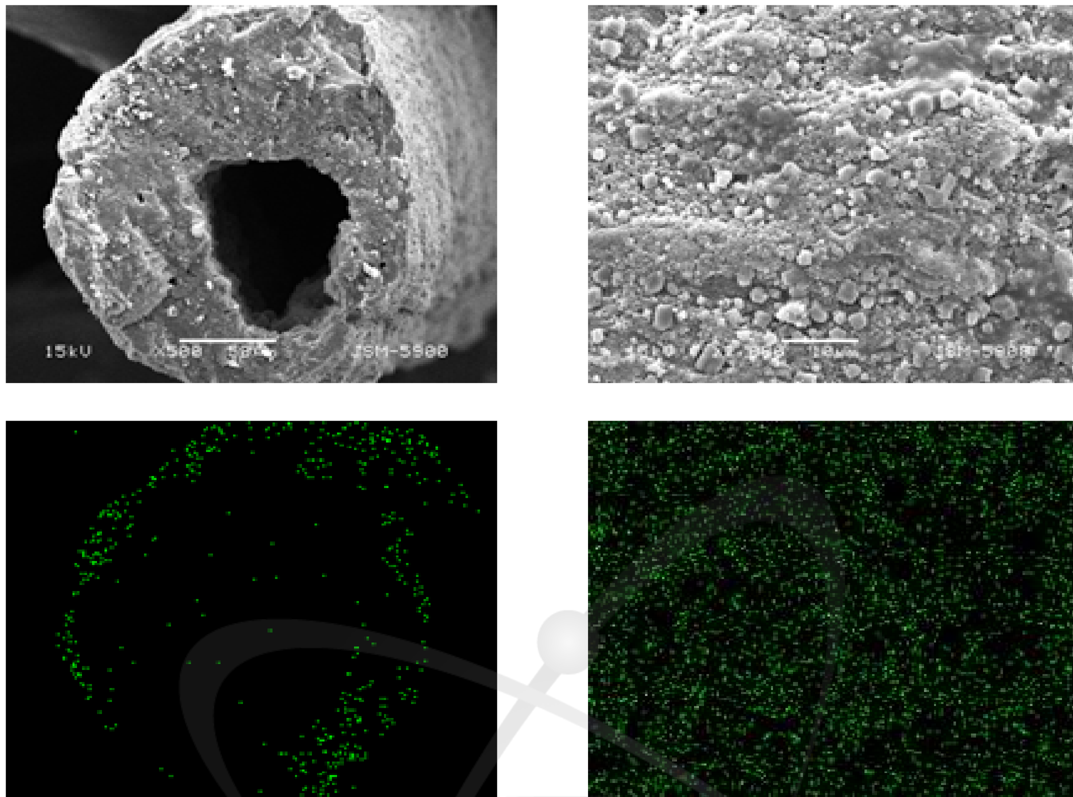


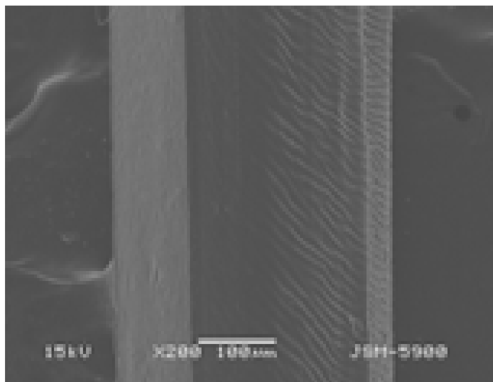
그림 146. SEM and EDS images of Si deposited cellulose/MWCNT carbon fiber]

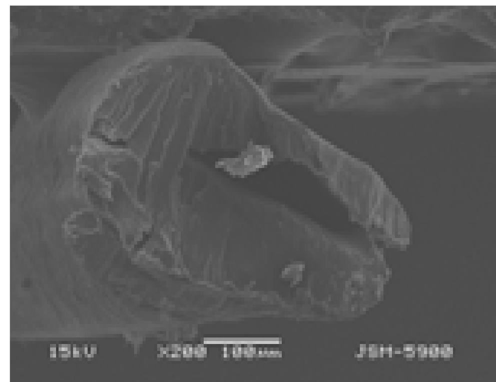
KAERI

7. 품질 및 물성 평가 확립

○ 셀룰로오스 섬유 품질 및 물성 평가 확립

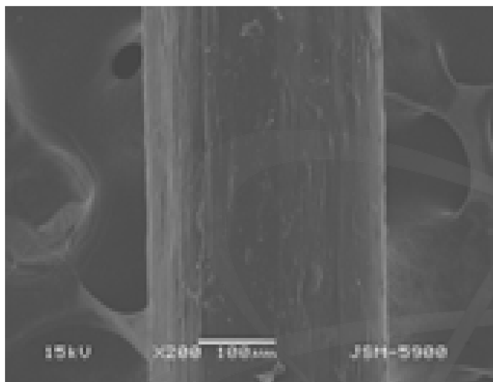
- Cellulose/MWCNT precursor와 탄화 후 Cellulose/MWCNTs carbon fiber의 SEM 분석을 진행하였음
- SEM 분석을 통해 섬유의 직경 및 단면형태를 확인할 수 있었으며, 향후 섬유의 단면형태 유지를 위한 연구를 진행할 예정임

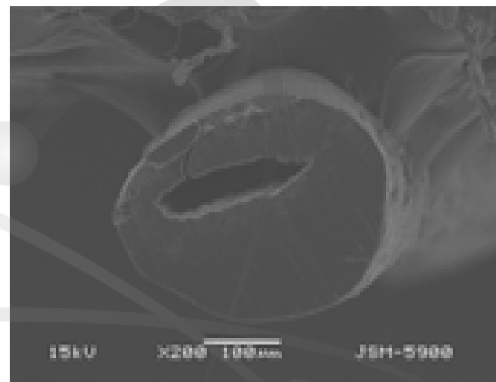




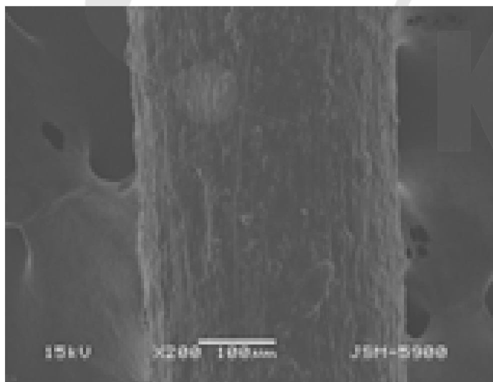
[surface] [Cross-section]

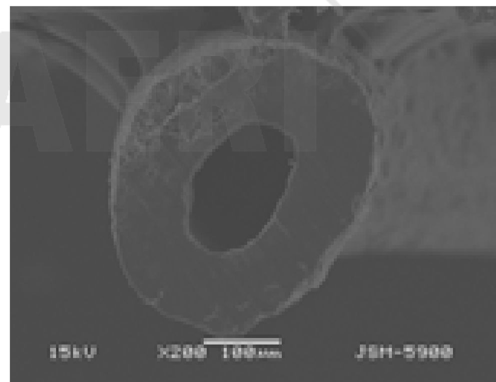
(a) Cellulose pulp 6 wt%, MWCNT 0 wt%



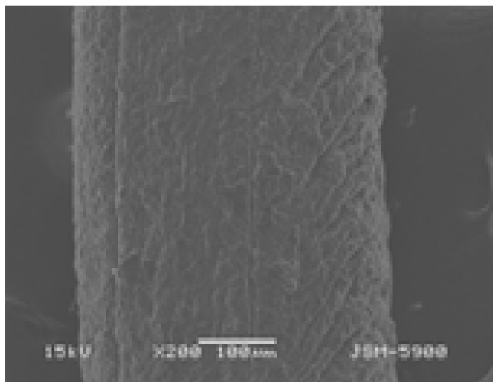


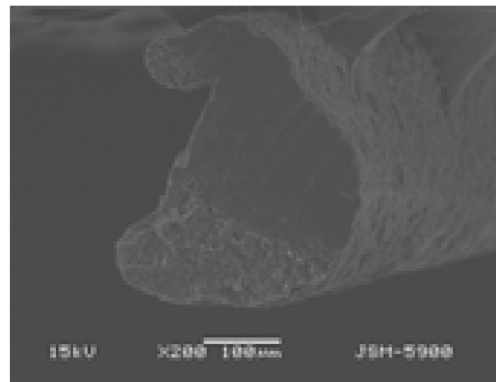
(b) Cellulose pulp 5.85 wt%, MWCNT 0.15 wt%





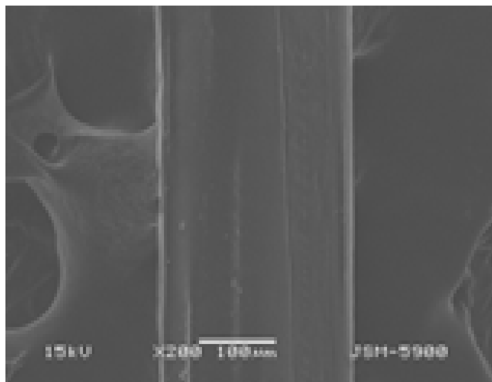
(c) Cellulose pulp 5.5 wt%, MWCNT 0.5 wt%

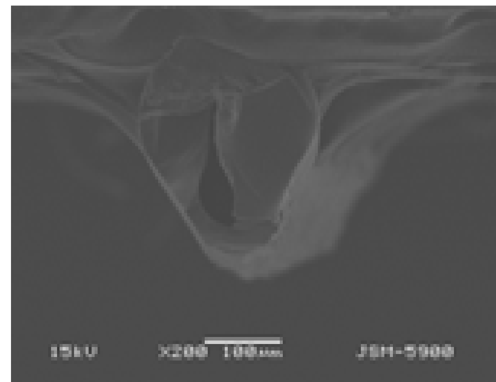




(d) Cellulose pulp 5 wt%, MWCNT 1 wt%

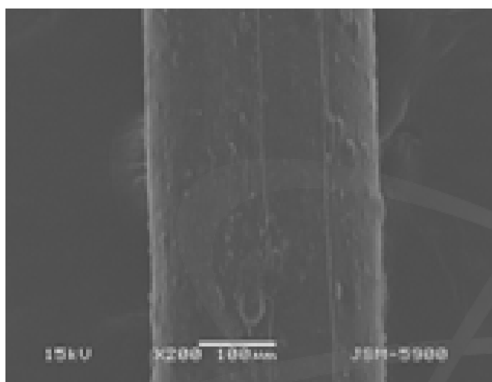
그림 147. SEM images of cellulose/MWCNT precursor

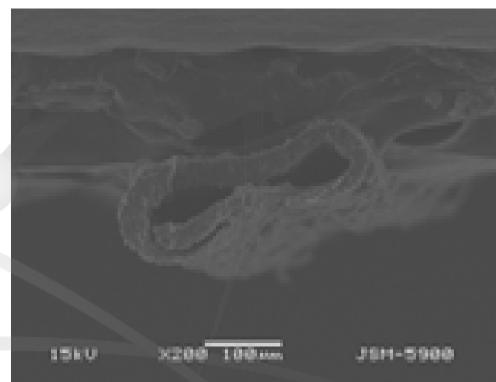




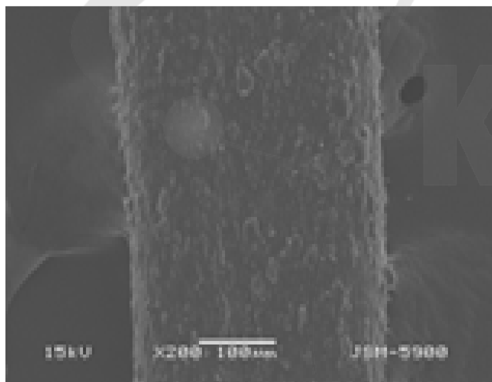
[surface] [Cross-section]

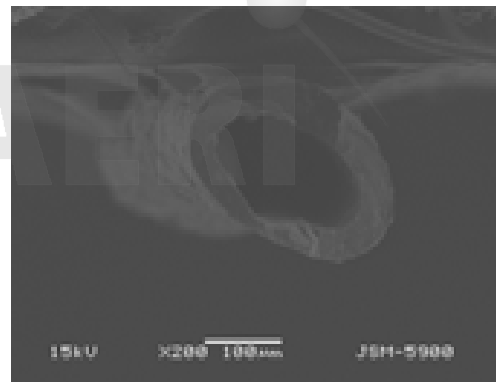
(a) Cellulose pulp 6 wt%, MWCNT 0 wt%



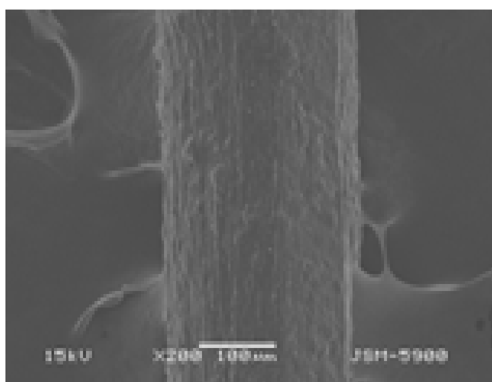


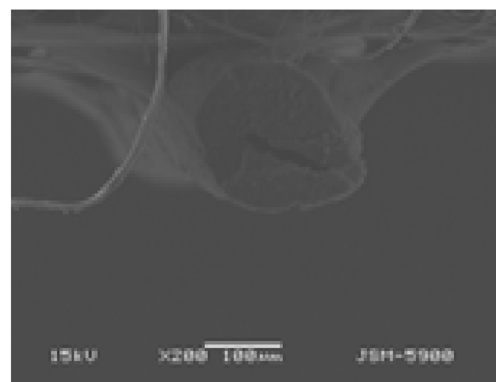
(b) Cellulose pulp 5.85 wt%, MWCNT 0.15 wt%





(c) Cellulose pulp 5.5 wt%, MWCNT 0.5 wt%





(d) Cellulose pulp 5 wt%, MWCNT 1 wt%

그림 148. SEM images of cellulose/MWCNT carbon fiber

KAERI

○ 인장강도 측정을 통한 물성평가

- 제조된 Virgin 셀룰로오스 섬유의 직경은 평균 27 ㎛로 측정되었으며, 인장강도는 3.66 g/d로 나타내었음

Sample	thickness(㎛)	Tensile Strength(g/d)
a	26	3.77
b	28.3	3.68
c	26.5	3.63
d	27.2	3.56

8. 방사원액 토출 및 응고 시스템 구축

○ 도프 Barrel

- ① : Barrel
  - · Volume : 50, 100, 200, 300 ml
  - · Material : stainless steel (SUS304 or 316L)
  - · PTFE gasket, 1S ferrule clamp, Luer l℃k needle adapter
- ② : Needle adapter & pre-filter holder
- ③ : Pt 100 temp. sensor
- ④ : 1/4 fitting for connection of compressed air

KAERI

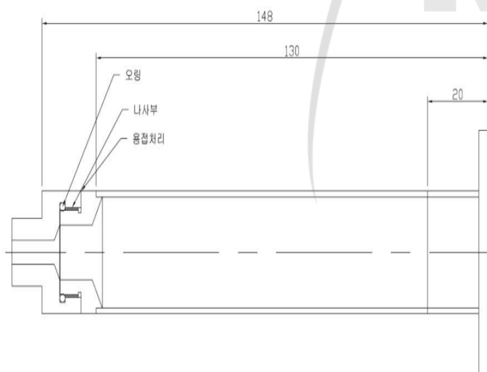




그림 149. 도프 Barrel 설계 및 제작

○ 도프 Barrel 가열장치

- Band heater : Aluminum/stainless steel heating medium
- Heat insulation cover : Heater and insulation





그림 150. 도프 Barrel 가열장치

- Temperature controller, PID control
  - ① : Voltage adjustment
  - ② : Heater connection
  - ③ : Sensor connection





그림 151. 온도제어장치

KAERI

○ 기어펌프

- Small gear metered pump driving with 60W BLDC motor



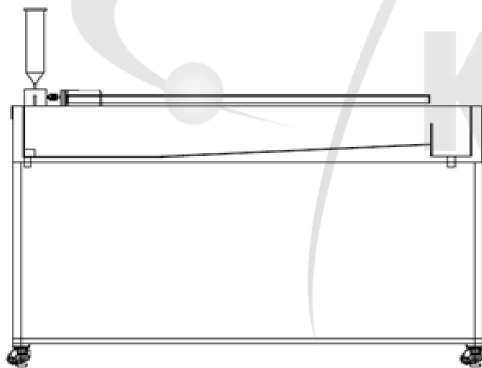


그림 152. 기어펌프

나) 방사원액 응고 시스템 구축

○ 응고 시스템(Immersion)

- Bath material : PTFE coated stainless steel(SUS304)
- Drainage : Automatic drain with solenoid valve.
- Coagulation liquid circulator



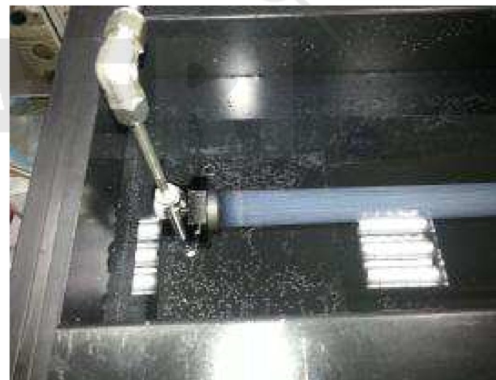


그림 153. Immersion 응고 시스템

○ 응고 시스템(Air-gap)

- Bath material : PTFE coated stainless steel(SUS304)
- Drainage : Automatic drain with solenoid valve.
- Coagulation liquid circulator

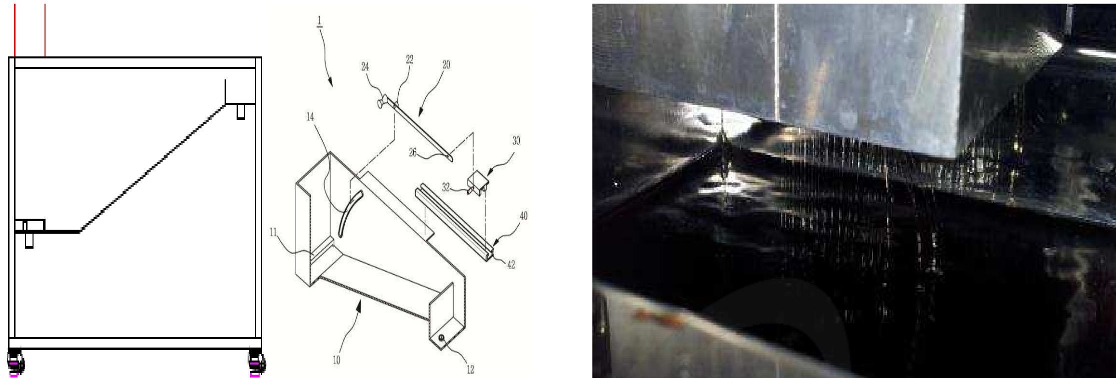
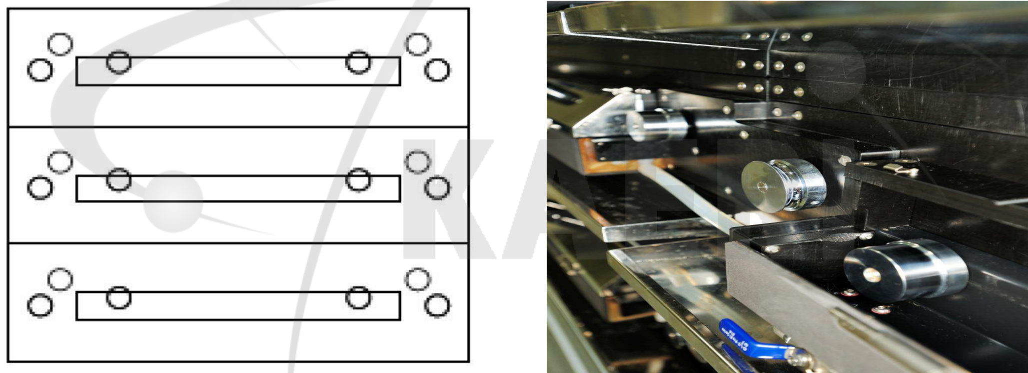


그림 154. 응고 시스템

○ 연신 및 수세 장치

- Modular system for washing and stretching the coagulated yarn.
- Simple expanding the capacity of washing by combining additional modules



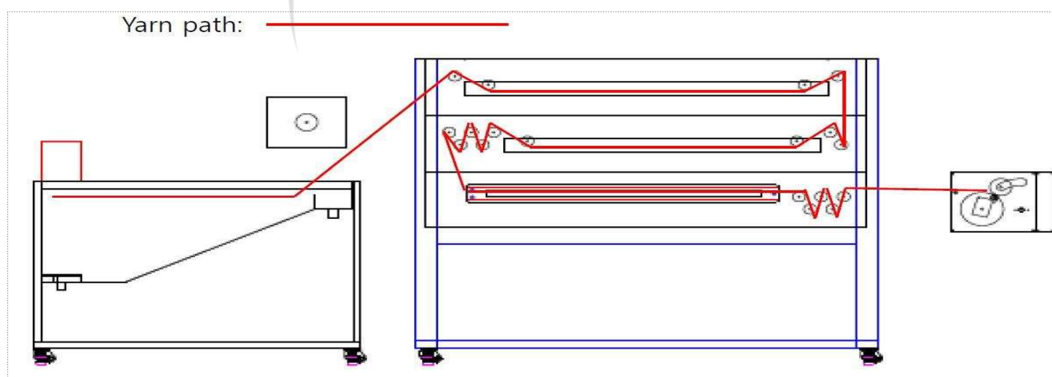


그림 155. 연신 및 수세 장치설계

제5장

연구결과의 활용

제1절 기대효과

KAERI


KAERI

5 연구결과의 활용

제1절 기대효과

1. 기술적 측면

○ 방사선(전자선) 전처리 이용 분쇄에너지를 절감하는 기술, 펄핑 공정시 기존 화학증해 대비 화학물질의 사용량을 절감화 기술 및 고강도의 셀룰로오스 섬유화 제조기술을 개발함

○ 방사선 이용 친환경적 펄핑 공정 기술개발은 폐목재, 식물자원 등으로부터 고순도의 셀룰로오스를 제조 및 고부가가치의 나노셀룰로스 제조기술을 개발하여 섬유, 필름 등 응용제품의 신시장 창출 가능성이 높음.

○ 방사선 융합 기술을 이용하여 낮은 에너지 소비와 기존 공정에 사용되는 방법에 비하여 저렴하고, 기계적 물성을 강화하여 펄프 및 섬유 시장에서 우위를 점할 수 있는 기술로 기대됨

2. 경제적 측면

○ 방사선(전자선)을 이용한 목재 분쇄에너지 절감 기술을 통해 경제적인 셀룰로오스 제조가 가능하며 펄프 및 셀룰로오스 적용 소재 (제지업, 전자부품소재, 환경소재 산업 등) 사업화가 가능할 것으로 기대됨.

○ 셀룰로오스 섬유 및 목재 산업폐기물의 재활용 적용분야를 확대하여 국방/항공우주분야 소재 사업화 등 그 경제적 파급효과가 클 것으로 기대됨.

○ 방사선(전자선) 이용 펄프, 셀룰로오스 및 섬유화 제조 장비등의 제조설비 시장

KAERI

등의 동반성장가능성 이 큼.



제6장

참고문헌




KAERI

6 참고문헌

1) 이종영 : 폐목재의 재활용에 대하여, 대한토목학회지, Vol. 46, No.12, pp.33~41(1998)

2) 환경부•산림청 : 폐목재 재활용 활성화를 위한 심포지엄(2007)

3) 임업연구원 : 폐목재의 수집체계 개선 및 재활용 촉진방안, 임업연구원 연구원보, Vol. 159, pp.274 (2000)

4) 목질폐기물의 재자원화 실태와 향후대책, 제4회 한국 합판 • MDF • 파티클보드 심포지엄, pp. 11-44 (2005)

5) US Patent 2,179,181(1939).

6) D.Cole and A.Jones, Lenzinger Berichte, 69, 73(1990).

7) Polymer Science and Technology, Vol. 8, No. 5(1997)

8) H. Chanzy, Carbohydrate Polym., 2, 229 (1982)

9) P. Navard, J. M. Haudin, Br. Polym. J. 174 (Dec. 1980)

10) H. Chanzy, S. Nawort, A. Peguy, and P. Smith, J. Polym, Sci. : Polym. Phy. Ed., 20, 1909 (1982)

11) H. Chanzy, P. Noe, M. Paillet, and P. Smith, J. Polym, Sci. : Appl. Polym. Symp., 37, 239 (1983)

12) H. P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, J. Ganster, Prog. Polym. Sci, 93, 1687 (2004)

13) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Guim, Reviews of Modern Physics 81, 109 (2009)

14) Turbak, A. F.; Hammer, R. B.; Davies, R. E,; Hergert, H. L. Chem Technol 1977, 11, 702

15) Franks, N. E.; Varga, J. K. U.S. Pat, 4,196,282,1980.

16) Courtaulds, WO 92 14,871 (1992) EP 571,460 A1(1993)

17) Courtaulds, WO 92 07,124 (1992) EP 552,270 A1(1993)

18) Courtaulds, EP 538,977 A1(1993) USP 5,310,424(1994)

19) H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, ACS Nano, 2, 463 (2008)

20) U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M.

KAERI

S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Phys. Rev. Lett. 95, 157402/1(2005)
21) S. Donner, H. W. Li, E. S. Yeung, M. D. Porter, Anal. Chem. 78, 2816 (2006)
22) H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamsom, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, J. Phys. Chem. B 110, 8535 (2006)
23) D. B. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, Y. M. Lee, and B. C. Kim, Polymer J., 33(2), 139 (2001).
24) M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).
25) M. Avrami, J. Chem. Phys., 8, 212 (1940)
26) M. Avrami, J. Chem. Phys., 9, 177 (1941)
27) H. D. Keith and F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270 (1964).
28) H. D. Keith and F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1286 (1964).
29) J. D. Hoffman, Polymer, 23, 656 (1982).
30) J. D. Hoffman, Polymer, 24, 3 (1983).
31) D. B. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, Y. M. Lee, and B. C. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 83, 981 (2002).
32) B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic, New York, 1976, Vol.2, p.548.
33) H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1137 (1980).
34) B. C. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, C. S. Park, D. B. Kim, and Y. M. Lee, ACS-Las Vegas, PMSE Prepr., 77, 475 (1997).
35) D. L. Patel and R. D. Gilbert, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 1 231 (1981).
36) P. Navard and J. M. Haudin, The Brit. Polym. J., 174 (1980).
37) P. J. Flory, Pr℃. Roy. S℃., A234, 60 (1956).
38) D. B. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, Y. M. Lee, and B. C. Kim, Polymer J., 33(1), 18 (2001).
39) P. J. Flory, Pr℃. Roy. S℃., A234, 73 (1956).
40) P. J. Flory, Pr℃. Roy. S℃., A234, 60 (1956).
41) G. Conio, E. Bianchi, A. Ciferri, A. Tealdi, and M. A. Aden, Macromolecules, 16, 1264 (1983).
42) R. S. Werbowvi and D. G. Gray, Macromolecules, 13, 69 (1980).

43) E. Bianchi, A. Cifferi, G. Conio, A. Cosani, and M. Terbojevich, Macromolecules, 18, 646 (1985).
44) K. S. Yang, M. H. Theil, and J. A. Cuculo, "Polymer Ass℃iation Structures", ACS Symposium Series 384, p.156,American Chemical S℃iety, Washington, DC, 1989.
45) W. P. Pawlowski, R. D. Gilbert, R. E. Forns, and S. T. Purrington, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 26, 1101 (1988).
46) H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1137 (1980).
47) B. C. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, C. S. Park, D. B. Kim, and Y. M. Lee, ACS-Las Vegas, PMSE Prepr., 77, 475 (1997).
48) D. L. Patel and R. D. Gilbert, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 1231 (1981).
49) E. Maia and S. Perez, Acta Crystallogr., B38, 849 (1982).
50) P. Navard and J. M. Haudin, The Brit. Polym. J., 174 (1980).
51) S. A. Mortimer and A. A. Peguy, J. Appl. Polym. Sci., 60, 305 (1996).

KAERI

서지정보양식

KAERI보고서번호	KAREI/RR-4027/2015		보고서 종류	연구보고서	
제 목 / 부 제	방사선이용 폐목재 및 식물자원 기반 펄프 및 섬유화 기술개발				
연구책임자 및 부 서 명	강 필 현 / 공 업 환 경 연 구 부				
연구자 및 부서명	전준표, 김현빈, 오승환, 구동현, 김두영 / 공업환경연구부 황준연 / 한국과학기술연구원, 정용식 / 전북대학교, 김순배 / (주)한솔홈데코				
출 판 지	대전	발 행 일	2016. 01. 28	총 페이지(서문+본문)	256p.
공 개 여 부	공개(○), 비공개( )		참고사항	표(48)개, 그림(155)개, 참고문헌(51)개	
비 밀 여 부	대외비( ), __ 급 비밀				
INIS 공개여부	공개(○), 비공개( )				

초록 (15-20줄 내외)

본 연구에서는 방사선 기술을 통해 폐목재의 분쇄에너지를 20%이상 절감하였고, 펄프공정시 기존 화학증해 대비 화학물질 사용량을 40% 이상 절감하였음. 폐목재 기반 셀룰로오스 재생률을 50% 이상으로 달성, 다기능성 나노셀룰로오스 제조기술을 확보하였으며, 나노셀룰로오스를 이용한 고강도의 셀룰로오스 섬유 제조기술을 개발함. 본 기술은 셀룰로오스 제조에 요구되는 화학물질 사용량을 대폭 단축함으로써 생산선 향상 및 제조단가 절감을 기대 할 수 있는 핵심기술로 평가되고 있음. 3.5g/d의 우수한 강도를 가진 셀룰로오스 섬유제조 기술을 통한 복합재료로써의 품질 경쟁력을 확보함

본 연구를 통해서 친환경 제조 기술을 통한 실용화 기반을 제공하고 이를 통한 고부가 가치소재의 안정적 확보가 가능할 것으로 판단됨

주제명키워드 (10단어내외)	전자선, 폐목재, 식물자원, 펄프화, 분쇄, 셀룰로오스, 셀룰로오스 섬유, 나노셀룰로오스

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

KAERI Report No.	KAREI/RR-4027/2015		Report Type	Research Report	
Title / Subtitle	Technical development of radiation assisted waste wood / plant resourc-based pulping and fibrosis				
Project Manager and Department	Phil-Hyun Kang / Research Division for Industry & Environment				
Researcher and Department	Joon-Pyo Jeun, Hyun-Bin Kim, Seung-Hwan Oh, Dong Hyun Koo, Du-Yeong Kim / Research Division for Industry & Environment, Jun Yeon Hwang / Korea Institute of Science and Technology, Yong Sik Chung / Jeonbuk National University Sun Bae Kim / Hansol HomeDeco Co., Ltd.				
Publication Place	Daejeon	Date of Publication	2016. 01. 28	Total number of page	p. 256
Open	Open(○), Closed ( )		Reference	Tabs. (48) Figs.(155) Refs. (51)	
Classified	Restricted( ),__Class Document				
INIS Open	Open(○), Closed ( )				
Abstract (15-20 Lines)					

This study has proved that the grinding energy of waste wood could be saved over 20 % by radiation technique and the chemicals used for pulping process could be saved over 40 % compared to common chemical cooking process. In addition, the cellulose extraction yield from waste wood was achieved over 50 %. We have occupied the technology for multi-functional nanocellulose and developed the technology for cellulose fiber with high strength. This technology can be evaluated as the core technology which expect the improvement of productivity and the saving for manufacture as the chemical use for cellulose extraction are reduced. Furthermore, the manufacture of composites through the cellulose fiber with excellent strength as 3.5g/d has the competitive power for quality.

Finally, environment-friendly manufacture from this study are expected to establish infrastructure for commercialization and being able to make the material with the high quality as well as the stable supply.

Subject Keywords (About 10 words)	Electron beam, Waste wood, Natural resources, Pulp, Grinding, Cellulose, Cellulose fiber, Nanocellulose

주 의

1. 이 보고서는 국가과학기술연구회에서 시행한 융합연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국가과학기술연구회에서 시행한 의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표하거나 공개하여서는 아니 됩니다.

KAERI